UNTERSUCHUNGEN ZUR BILDUNG VON EMULSION

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Mathem.-Naturw. Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu
BONN

vorgelegt von

HELMUT SCHRÖDER
aus
SCHWERIN

BONN 1976

UNTERSUCHUNGEN ZUR BILDUNG VON EMULSION

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Mathem.-Naturw. Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu
BONN

vorgelegt von

HELMUT SCHRÖDER

aus

SCHWERIN

BONN 1976

Angefertigt mit Genehmigung
der Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Bonn

1. Referent: Prof. Dr. F. Müller
2. Referent: Prof. Dr. H.J. Roth

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Februar 1976

Pharmazeutisches Institut der Universität Bonn
Direktor: Prof. Dr. F. Müller

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Druck: Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. EINFÜHRUNG	6
1.1. Theorie der Emulgierung	8
1.2. Theorie der Filmbildung	9
1.2.1. Die Filmbildungsgeschwindigkeit . .	9
1.2.2. Die Filmstabilität	10
1.3. Theorie der Koaleszenz	11
1.4. Theorie der Schallabsorption	13
2. PROBLEMSTELLUNG UND ZIEL	13
3. MESSGRÖSSEN	18
3.1. Meßgröße zur Bestimmung des mittleren Teilchendurchmessers	18
3.2. Meßgrößen zur Bestimmung der Tensid - Konzentration	19
4. DISKUSSION DER VERSUCHSERGEBNISSE	20
4.1. Auswertung der Versuche zur Filmbildungs- Geschwindigkeit	21
4.2. Auswertung der Versuche zu den Phasenenergien	23
4.2.1. Für Paraffinöl	23
4.2.2. Für Olivenöl	27
4.2.3. Für Rizinusöl	27
4.3. Eigene Theorie	28

Seite

5. EXPERIMENTELLER TEIL 35

5.1. Herstellungsmethoden 35
5.1.1. Ultraschall 35
5.1.2. Ultraturrax 36
5.1.3. Düsenhomogenisator 37

5.2. Meßmethodik
5.2.1. Zur Filmbildungsgeschwindigkeit . . . 38
5.2.1.1. Leitfähigkeitsmessungen . . . 38
5.2.1.2. Photometrische Messungen . . 38
5.2.2. Zum Dispersitätsgrad 39
5.2.2.1. Die Meßapparatur 39
5.2.2.2. Gemessene Werte 44
5.2.2.3. Extrapolierte Werte 46

5.3. Versuche zur Filmbildungsgeschwindigkeit . . 48
5.3.1. Leitfähigkeitsmessungen 48
5.3.2. Photometrische Messungen 50
5.3.3. Messungen über den Dispersitätsgrad . 53

5.4. Versuche zu den Phasenenergien 55
5.4.1. Mit Paraffinöl 55
5.4.2. Mit Olivenöl 58
5.4.3. Mit Rizinusöl 61

5.5. Statistische Berechnungen zur eigenen Theorie 63
5.5.1. Paraffinöl 64
5.5.2. Olivenöl 67
5.5.3. Rizinusöl 69

6. FOLGEVERSUCHE FÜR DIE PHARMAZEUTISCHE PRAXIS . . . 71

Seite

7. ZUSAMMENFASSUNG 74

8. SYMBOLE und DIMENSIONEN 77

9. LITERATUR - VERZEICHNIS 79

10. ANHANG 81
10.1. Rechenprogramme 81
10.2. Schaltbilder für die Meßapparatur 85

1. Einführung

Eine Emulsion ist ein thermodynamisch instabiles System, das aus wenigstens zwei miteinander nicht mischbaren flüssigen Phasen besteht. Die innere Phase wird als disperse, die äußere als geschlossene Phase bezeichnet. In einer Emulsion ist üblicherweise eine der Phasen polar (z.B. Wasser, Glyzerin), während die andere weniger polar ist (z.B. veg. Öl, Tetrachlorkohlenstoff). Ist die Ölphase in einer wässrigen zusammenhängenden Phase dispergiert, so nennt man das System eine Öl-in-Wasser Emulsion. Bildet hingegen das Öl die zusammenhängende Phase, so ist das Produkt eine Wasser-in-Öl Emulsion.

Da das System aufgrund des Energiezuwachses durch die Oberflächenvergrößerung (1) das Bestreben hat, die Energie gering zu halten und daher wieder zusammenzufließen, muß es durch Emulgatoren stabilisiert werden, welche die Grenzflächenspannung reduzieren und durch mechanische oder elektrostatische Eigenschaften ein Zusammenfließen der Emulsionskügelchen verhindern.

Die Emulgatoren werden je nach gewünschtem Emulsionstyp zugesetzt. Dabei kann man sich der Bancroft - Regel bedienen, die besagt, daß diejenige Phase, in welcher der Emulgator besser löslich ist, die äußere Phase bilden wird (2). Die Auswahl der Tenside kann nach dem HLB - System (3) (Hydrophil - Lipophil - Balance) erfolgen, das die Emulgatoren nach ihren amphiphilen Eigenschaften kennzeichnet.

Um eine Wasser-in-Öl Emulsion herzustellen, verwendet man synthetische, nicht ionogene Emulgatoren. Für Öl-in-Wasser Emulsionen werden zumeist neben den obengenannten Emulgatoren ionogene Substanzen wie Natriumlaurylsulfat, Triaethanolammoniumstearat und andere Seifen gebraucht.

Eine Emulsion ist stabil, wenn sie keine Koaleszenz der inneren Phase zeigt und nicht aufrahmt oder bricht. Neben der Zugabe von Tensiden kann auch durch eine Erhöhung der Viskosität der äußeren Phase die Haltbarkeit einer Emulsion verlängert werden. Die Bestimmung der Stabilität erfolgt über die Analyse der Größenhäufigkeitsverteilung während der Lagerung. Bleibt die Verteilung über einen längeren Zeitraum konstant und homogen, kann eine Emulsion als stabil angesehen werden.

Um Emulsionen herzustellen, verwendet man Emulgiergeräte wie einen Düsenhomogenisator, den ULTRATURRAX^{R} oder einen Ultraschallschwinger. Diese Geräte zerteilen durch verschiedene mechanische Systeme die innere Phase in kleinste Teilchen bis zu ca 0,5 µm. Sie werden im experimentellen Teil der Arbeit genau beschrieben.

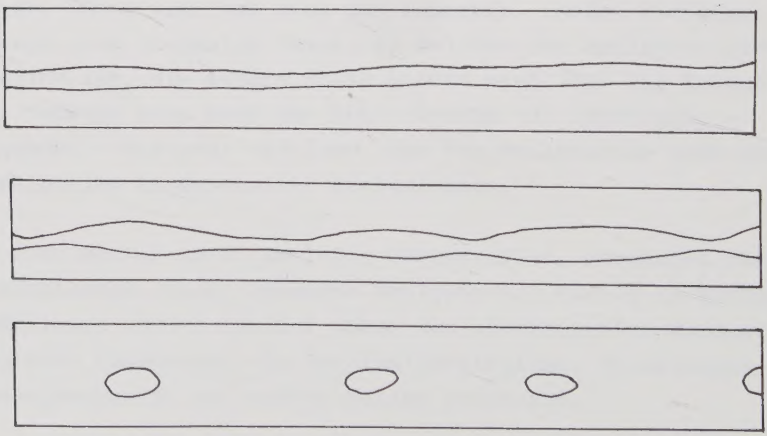
1.1. Theorie der Emulgierung

Die Emulsionsbildung oder Emulgierung setzt sich aus zwei Prozessen zusammen:

dem Verteilungsprozeß, bei dem durch mechanische Hilfe ein gegenseitiges Zerreißen der Phasen stattfindet,

und dem Stabilisierungsprozeß, bei dem der Emulgator durch Filmbildung an der Grenzfläche diejenige Phase stabilisiert, die nach der Bancroft - Regel die innere Phase ergibt.

Bei dem Verteilungsprozeß werden große Teile der inneren oder äußeren Phase durch starke Scherkräfte in kleine Kügelchen zerrissen. Beim Pressen unter hohem Druck durch enge Düsen und Kapillaren werden die Kügelchen zu Fäden ausgezogen, die bei einer gewissen Länge und einem bestimmten Durchmesser spontan in noch kleinere Kügelchen zerfallen. Hier gilt die Regel, daß ein Zylinder aus Flüssigkeiten zur Unterteilung in Kügelchen neigt, wenn seine Länge 3 1/7 mal größer ist als sein Durchmesser.



Neben der Beschreibung über die mechanische Herstellung disperser Systeme gibt es auch Arbeiten, die eine Spontanemulgierung aufzeigen. Schon 1888 beobachtete Quinke (5), daß Lösungen von Laurylsäure in Öl, vorsichtig auf Natronlauge aufgebracht, in der Wasserphase eine Emulsion entstehen lassen. Ebenso zeigt ein Gemisch von Methyl- oder Aethylalkohol in Toluol und Wasser starke Spontanemulgierung (6). Diese Vorgänge werden nach Davies und Rideal (7) durch die Diffusion des Alkohols oder der Tenside, die sich durch Neutralisation bilden, in die benachbarte Phase oder durch eine kurzfristige negative Grenzflächenspannung zwischen den Phasen erklärt (8).

Sherman (9) beschreibt kurz, daß es noch nach der Herstellung einer Emulsion zu einer Verbesserung des mittleren Teilchenradius kommen kann. Diese Aussage wurde in Vorversuchen zu dieser Arbeit bestätigt und ist auch der Spontanemulgierung zuzuordnen. Die oben beschriebenen Vorgänge sind noch keiner genauen physikalischen oder chemischen Deutung unterzogen worden.

1.2. Theorie der Filmbildung

1.2.1. Die Filmbildungsgeschwindigkeit

Für die Filmbildungsgeschwindigkeit des Emulgatorfilms ist nach der Theorie von Davies (10) die Emulgator-Konzentration des Tensids ausschlaggebend. Davies formulierte die Gleichung:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{N}{1000} \left(D/\pi \right)^{+ 1/2} c\, t^{-1/2} \qquad (1)$$

Dabei gibt m die Anzahl der adsorbierten Emulgator-Moleküle an der Grenzfläche an und c die Konzentration des Tensids in der Lösung. D beschreibt den Diffusionskoeffizienten für das Tensid in der äußeren Phase und N die Avogadro'sche Zahl. Integriert man die Gleichung, so erhält man:

$$m = \frac{N}{1000} 2 (D/\pi)^{1/2} c t^{1/2} \qquad (2)$$

Diese Formel sagt aus, daß je höher die Konzentration des Emulgators in der Lösung ist, um so schneller wird der Emulgator an der Grenzfläche angelagert. Aufgrund dieser Aussage ist es möglich, Einflüsse der Filmbildungs-Geschwindigkeit auf die Bildung oder Spontanemulgierung bei Emulsionen zu machen.

1.2.2. Die Filmstabilität

Für die Theorie der Emulgierung ist die Kenntnis über die Stabilität der Tensidfilme am Emulsionskügelchen wichtig. Sonntag und Netzel haben Untersuchungen über die Dicke und die Haltbarkeit von Emulgatorfilmen angestellt (11). Durch interferometrische Messungen stellten sie fest, daß kurz nach der Emulgierung relativ dicke Filme (0,6 nm) entstehen, die unter bestimmten Bedingungen in dünnere, sogenannte Perrin'sche schwarze Filme übergehen. Diese Filme sind äußerst stabil und lassen sich nur durch Desorption der Stabilisatoren von der Phasengrenze oder durch chemische Veränderungen der Adsorptionsschichten zerstören. Experimente zeigten, daß Temperatureinflüsse für die Zerstörung der Filme nicht ausreichen (12). Sonntag deutet deshalb an, daß Temperaturschwankungen für die Koaleszenzstabilität bedeutungslos sein können.

1.3. Theorie der Koaleszenz

Das Zusammenfließen von Emulsionskügelchen wird als Koaleszenz bezeichnet. Es gibt sehr viele Untersuchungen, die sich mit dieser Art der Instabilität befassen (vor allem auf dem Gebiet der Kolloide). Sonntag und Strenge (13) untersuchen in ihrer Arbeit vor allem die Wechselwirkungskräfte zwischen den Teilchen in Abhängigkeit von ihrem Abstand und beschreiben danach den Vorgang der Koaleszenz. Sie unterscheiden die elektrostatischen Abstoßungskräfte und die Van-der-Waals-London-Anziehungskräfte. Überwiegen zwischen zwei dispergierten Teilchen die zuletzt beschriebenen Kräfte, so zerreißen die dünnen Schichten des Dispersionsmediums oder die Adsorptionsschichten unter vollständiger Vereinigung der Teilchen.

Der kinetische Aspekt der Koaleszenz wurde zuerst von King und Mukherjee (14) im Jahre 1939 beschrieben. Diese Arbeiten wurden von Lawrence und Mills (15) 1954 fortgesetzt. Sie stellten für die benötigte Koaleszenzenergie p folgende Gleichung auf:

$$p = x\, e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{sec}^{-1}\ (\text{Mol/l})^{-1} \qquad (3)$$

Darin steht E für die Energiebarriere zwischen den Teilchen, und x gibt die Anzahl der Kollisionen der Kügelchen an.

Für die Bestimmung der Anzahl der bei der Koaleszenz entstehenden Tröpfchen sollen die Arbeiten von Smucholowski (16) und Kharin (17) herangezogen werden.
Smucholowski beschreibt die Anzahl der entstehenden Tröpfchen nach der Gleichung:

$$n = n_o / (1 + a\, n_o\, t) \qquad (4)$$

Dabei gibt n_o die Anzahl der Teilchen zur Zeit $t = 0$ an, und a ist die Zusammenlaufgeschwindigkeit. a wird in seiner Arbeit als

$$a = 8 \pi D_1 r \qquad (5)$$

definiert. Dabei ist D_1 der Diffusionskoeffizient der noch nicht zusammengelaufenen Teilchen im Dispersionsmedium und r der Wirkungsradius der anziehenden Kräfte eines Partikels.

Kharin erweiterte die Theorie von Smucholowski und formulierte - unter Berücksichtigung der Energie der Teilchen - folgende Formel für die Anzahl der bei der Koaleszenz verbleibenden Teilchen:

$$- \frac{dn}{dt} = a\, n^2\, e^{- \frac{q}{K T}} \qquad (6)$$

Bei dieser Gleichung ist n die Anzahl der Partikel pro Volumeneinheit, und a ist die Koagulationsrate.

Ähnlich wie bei Smucholowski's Theorie ist a durch

$$a = 4 \pi D_1 r \qquad (7)$$

bestimmt. q gibt die Aktivierungsenergie wieder, die systemeigen benötigt wird, um zwei Tröpfchen zusammenfließen zu lassen. Sie ist eine Funktion des Volumens des Tröpfchens. K steht für die Boltzmannkonstante und T für die absolute Temperatur.

Nach dieser Theorie wurde die Aktivierungsenergie q für eine Öl-in-Wasser Emulsion in einer Größe von 1500 cal/Mol berechnet. Dieser Wert ist nur halb so groß wie der, der von Lawrence und Mills (18) für unstabilisierte Öl-in-Wasser Emulsionen gefunden wurde.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß für die Koaleszenz von Emulsionen die zugeführte Arbeit, die Wechselwirkungskräfte zwischen den Teilchen und Energiefaktoren der Emulsionskügelchen ausschlaggebend sind.

1.4. Theorie der Schallabsorption

In den Versuchen dieser Arbeit wurden die Emulsionen zum großen Teil durch Ultraschall hergestellt. Bei dieser Methode wird einerseits die innere Phase mechanisch zerteilt, und andrerseits wird dem System durch den Schall Energie zugeführt, die von der Frequenz und der Leistung des Gerätes und der inneren Reibung der Flüssigkeiten abhängig ist. Um die Zusammenhänge genauer zu beschreiben, wird eine kurze Einführung in die Schallabsorption von Flüssigkeiten gegeben.

Nach Bergmann (19) wird die Schallabsorption durch den Absorptionskoeffizienten α gekennzeichnet, der nach der Gleichung:

$$C_x = C_o \, e^{-\alpha x} \qquad (8)$$

angibt, auf welchen Betrag C_x die Schallamplitude C_o nach Durchlaufen der Strecke x in einer Flüssigkeit abnimmt. Für die Abnahme der Schallintensität J gilt dann

$$J_x = J_o \, e^{-2\alpha x} \qquad (9)$$

Mißt man A_x bzw. J_x an zwei Stellen x_1 und x_2, so erhält man für den Absorptionskoeffizienten die Beziehung:

$$\alpha = \frac{1}{x_2 - x_1} \ln \frac{C_1}{C_2} \qquad (10)$$

bzw.:

$$\alpha = \frac{1}{2(x_2 - x_1)} \ln \frac{J_1}{J_2} \qquad (11)$$

wird in cm^{-1} angegeben.

Die Schallabsorption wird in Flüssigkeit in erster Linie durch die innere Reibung oder Viskosität des schalleitenden Mediums bestimmt. Nach Stokes ist dieser durch die innere Reibung hervorgerufene Anteil:

$$o = \frac{8 \pi^2 \nu^2 \eta}{v^3 \sigma} = \frac{8 \pi^2 \eta}{3 \rho^2 v \sigma} \qquad (12)$$

ν = Schallfrequenz

ρ = Schallwellenlänge

v = Schallgeschwindigkeit

σ = Dichte

Da sowohl η als auch σ und v temperaturabhängig sind, ist auch α eine Funktion der Temperatur. Für Wasser z.B. erhält man eine Verringerung von α um etwa 3 % bei einer Temperaturerhöhung von 1^{o} C. Betrachtet man die Schallabsorption verschiedener Öle und Wasser, so ergeben sich nach Bergmann (20) für den Absorptionskoeffizienten pro quadratischer Frequenz folgende Werte:

Flüssigkeit	$\frac{\alpha}{\nu^2}$ $\left[\text{cm}^{-1}\right]$ 10^{17} $\left[\text{sec}^2\right]$
Wasser	25
Paraffinöl	ca. 77
Olivenöl	1250
Rizinusöl	2100

Für die Herstellung von Emulsionen mit Ultraschall bedeutet dies, daß Paraffinöl beim Beschallen etwa drei mal so viel Energie aufnimmt wie das Wasser. Der Unterschied zu den anderen Ölen liegt noch bedeutend höher.

Diese Werte stimmen allerdings nur für ideale Bedingungen. Zunächst ist zu beachten, daß durch das Zufügen eines Elektrolyten zum Wasser eine Absorptionsänderung stattfindet. Euken (21) wies darauf hin, daß die Schallabsorption des Wassers bei Anwesenheit von Ionen durch den Abbau von Wassermolekül - Aggregaten herabgesetzt wird. Als Beispiel sei erwähnt, daß durch den Zusatz von 5 Mol NaBr/l zum Wasser dessen Schallabsorption um etwa 30 % erniedrigt wird.

Außerdem ist nachgewiesen, daß der Teilchendurchmesser einen großen Einfluß auf die Schallabsorption hat (22).

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die viskosere innere Phase bei einer Emulsion mehr Schallenergie absorbieren muß als das umgebende Wasser. In welcher Größenordnung diese Energieaufnahmen liegen, kann bis heute nicht exakt ermittelt werden, da zu viele Faktoren die Schallabsorption gleichzeitig beeinflussen.

2. Problemstellung und Ziel

Aus der Einführung ergibt sich, daß die Bildung von Emulsionen sicher auf die mechanische Trennung der Phasen zurückzuführen ist. Durch die Koaleszenz wird die Phasenverteilung und die Qualität der Emulsion entscheidend beeinflußt und durch die Filmbildung des Tensids stabilisiert. Theorien und Untersuchungen, die sich mit der Stabilität von Emulsionen und der Koaleszenz der inneren Phase über lange Zeiträume befassen, werden von vielen Autoren beschrieben. Dagegen sind Messungen von Emulsionen im Anfangsbereich während und unmittelbar nach ihrer Herstellung nicht bekannt.

In dieser Arbeit sollen die Vorgänge, die unmittelbar nach der mechanischen Herstellung einer Emulsion ablaufen, in ihrer Größenordnung und zeitlichen Abhängigkeit erfaßt werden.

Dazu war es notwendig, eine Meßeinrichtung zu entwickeln, mit der es möglich war, in kürzesten Zeitabständen die Veränderungen und Abläufe in einer Emulsion zu messen. Da herkömmliche lichtmikroskopische Methoden solche Messungen nicht zulassen, mußte ein COULTER COUNTER^{R} als Ausgangsgerät in der Versuchsanordnung so eingesetzt werden, daß diese Beobachtungen möglich waren.

Für die vorne bereits beschriebene Verbesserung des mittleren Teilchenradius nach der Herstellung einer Emulsion kommen die Filmbildungs-Geschwindigkeit des Tensids und kinetische Aspekte in Betracht. Es kann angenommen werden, daß durch die Filmbildung die Oberflächenspannung zeitlich erfaßbar herabgesetzt wird und so die Kügelchen durch Oberflächenvergrößerung diesem Vorgang Rechnung tragen.

Andrerseits kann durch verschiedene Energie - Inhalte der Phasen eine Oberflächen - Vergrößerung durch einen Energieausgleich hervorgerufen werden.

Aufgrund der gemessenen Werte sollen diese Vorgänge theoretisch erfaßt und beschrieben werden.

3. Meßgrößen

3.1. Meßgrößen zur Beurteilung des mittleren Teilchendurchmessers

Als Meßgröße wurde der Dispersitätsgrad (cm^{-1}) gewählt, der das Verhältnis der Oberfläche zum Volumen der inneren Phase in einer Emulsion beschreibt. Zur Bestimmung des Dispersitätsgrades werden aus einer Probe alle Kügelchen gemessen und Größenklassen zugeordnet. Die Anzahl der ausgezählten Teilchen sollte dabei mindestens 500 betragen.

Nachdem die Häufigkeit in jeder Größenklasse festgestellt wurde, werden für jeweils eine Klasse Oberfläche und Volumen dieser Größenordnung bestimmt. Der Quotient aus der Summe aller Oberflächen und aller Volumina ergibt den Dispersitätsgrad D.

$$D = \frac{\Sigma O}{\Sigma V} \quad (cm^{-1}) \qquad (13)$$

Je größer der Dispersitätsgrad ist, desto feiner dispergiert liegt die innere Phase vor. Eine Erhöhung des Dispersitätsgrades der inneren Phase zeigt also, daß sich der mittlere Teilchenradius verkleinert. Das heißt, daß größere Kügelchen zerplatzt sind und in kleineren Größenklassen wiederzufinden sind.

3.2. Meßgrößen zur Bestimmung der Emulgator - Konzentration

Für die Bestimmung der Emulgator-Konzentration wurde die Leitfähigkeitsmessung herangezogen. Bei dieser Methode geht man von der Gesetzmäßigkeit aus, daß für starke Elektrolyte in verdünnten Lösungen eine fast lineare Beziehung zwischen der Leitfähigkeit und der Konzentration besteht.

Bei den Messungen wird der elektrische Widerstand der Lösung bestimmt. Die Leitfähigkeit G ist der reziproke Wert des Widerstandes R:

$$G = \frac{1}{R} \qquad \Omega^{-1} \qquad (14)$$

und wird in Siemens ausgedrückt. Die Versuche wurden mit einem Conduktometer der Firma Radiometer vom Typ C D M 3 durchgeführt, das bei einer Frequenz von 50 kHz arbeitet.

Bei den weiteren Messungen wurde die Emulgator-Konzentration im Spektralphotometer (ZEISS P M 2 A) bestimmt.

4. Diskussion der Versuchsergebnisse

Es war das Ziel der Versuche nachzuweisen, in wie weit die Filmbildungs - Geschwindigkeit und die Energie - Inhalte der Phasen die Dispersitätsgrad - Verbesserungen sofort nach der Herstellung der Emulsionen beeinflussen.

Um verschiedene Energiestufen der Phasen zu erreichen, wurden die Emulsionen zunächst unterschiedlich lange beschallt. Da die innere Phase aufgrund der höheren Viskosität eine größere Schallabsorption hat, waren durch längere Beschallungszeiten größere Energie - Unterschiede der Phasen zu erwarten.

Durch den Einsatz anderer Öle mit unterschiedlichen Schallabsorptions - Koeffizienten wurden weitere Energie - Stufen hergestellt.

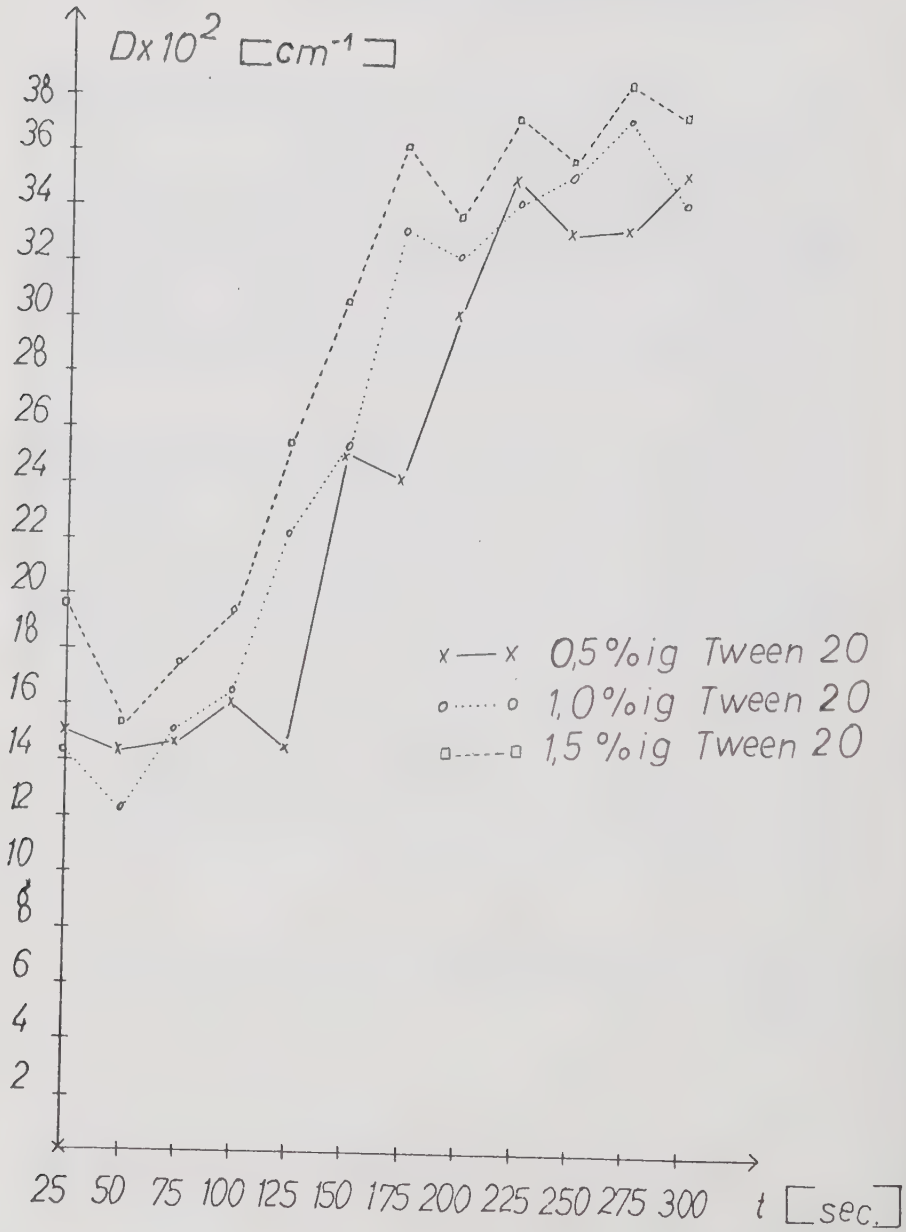
4.1. Diskussion der Versuchs-Ergebnisse zur Filmbildungs - Geschwindigkeit

Nach den Untersuchungen von Lin, Kuhara und Ohta (23) dauert die Unterbringung des Tensids an der Grenzfläche mehrere Minuten und kann unter Umständen noch nach Stunden nachgewiesen werden. Dazu wurde die innere Phase abzentrifugiert und die Emulgatorkonzentrationen in der inneren und der äußeren Phase titrimetrisch bestimmt. Die Autoren weisen in ihrer Arbeit nach, daß vor allem die Diffusion der Tenside aus einer Phase an die Grenzfläche der anderen einen Einfluß auf die Stabilität und den Dispersitätsgrad einer Emulsion hat.

Nach den Ergebnissen unserer Arbeit ist jedoch festzustellen, daß die Filmbildung an sich so schnell abläuft, daß die Geschwindigkeit kaum noch einen Einfluß auf die beobachtete selbsttätige Verbesserung des Dispersitätsgrades nach der Herstellung einer Emulsion haben kann. Dies wird besonders durch die Versuche deutlich, bei denen durch eine erhöhte Tensid-Konzentration unterhalb der C M C eine schnellere Filmbildung hervorgerufen werden sollte. Dies hätte nach kürzeren Zeiten bessere Dispersitätsgrade in Abhängigkeit von der Tensid-Konzentration nach sich ziehen müssen. Die vorliegenden Werte lassen jedoch keine signifikante Änderung des Dispersitätsgrades nach der Zeit erkennen. (Abb.1)

Die Versuche zeigen deutlich, daß mit Sicherheit andere Faktoren für das beschriebene Phänomen verantwortlich sein müssen.

Abbildung 1


Dx 10² [cm⁻¹]
38
36
34
32
30
28
26
24
22
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0,5 %ig Tween 20
1,0 %ig Tween 20
1,5 %ig Tween 20
25 50 75 100 125 150 175 200 225 250 275 300
t [sec.]

4.2. Diskussion der Versuchsergebnisse zu unterschiedlichen Energie-Inhalten in der inneren und der äußeren Phase

Ziel der Versuche mit verschiedenen Ölen war der Nachweis, ob die Energie der inneren Phase einen Einfluß auf die spontane Qualitätsverbesserung nach der Herstellung einer Emulsion hat. Dazu wurden die Emulsionen verschiedene Zeiten lang beschallt. Eine längere Beschallung ließ eine schnellere Änderung des Dispersitätsgrades nach der Herstellung erwarten. Mit den vorliegenden Versuchsergebnissen kann diese Annahme eindeutig bewiesen werden. Alle Emulsionen erbrachten nach zwei- und dreiminütiger Beschallung in kürzeren Zeiten bessere Dispersitätsgrade als nach einer einminütigen Beschallung. Da die Anfangswerte der Emulsionen bei allen Versuchsreihen etwa gleich lagen, ist die eingestrahlte Energie für diese Vorgänge verantwortlich.
Es kann somit festgestellt werden, daß ein hohes Energieniveau der inneren Phase in Bezug auf die äußere Phase bessere Emulsionen entstehen läßt.

4.2.1. Versuche mit Paraffinöl

Bei den Versuchen mit Paraffinöl ist der Zusammenhang zwischen der Dauer der Einwirkung des Ultraschalles und der Erhöhung des Dispersitätsgrades eindeutig zu sehen.
Nach einer Minute Beschallung ist noch keine wesentliche Veränderung des Dispersitätsgrades festzustellen (Abb. 2). Dagegen ist bei der zweiminütigen Beschallung schon ein starkes Ansteigen der Oberflächenvergrößerung zu beobachten. (Abb. 3). Die dreiminütige Beschallung erbringt noch höhere Dispersitätsgrade, die durch längere Einstrahlzeiten nicht mehr verbessert werden konnten (Abb. 4).

Abbildung 2: 1 Minute Beschallung

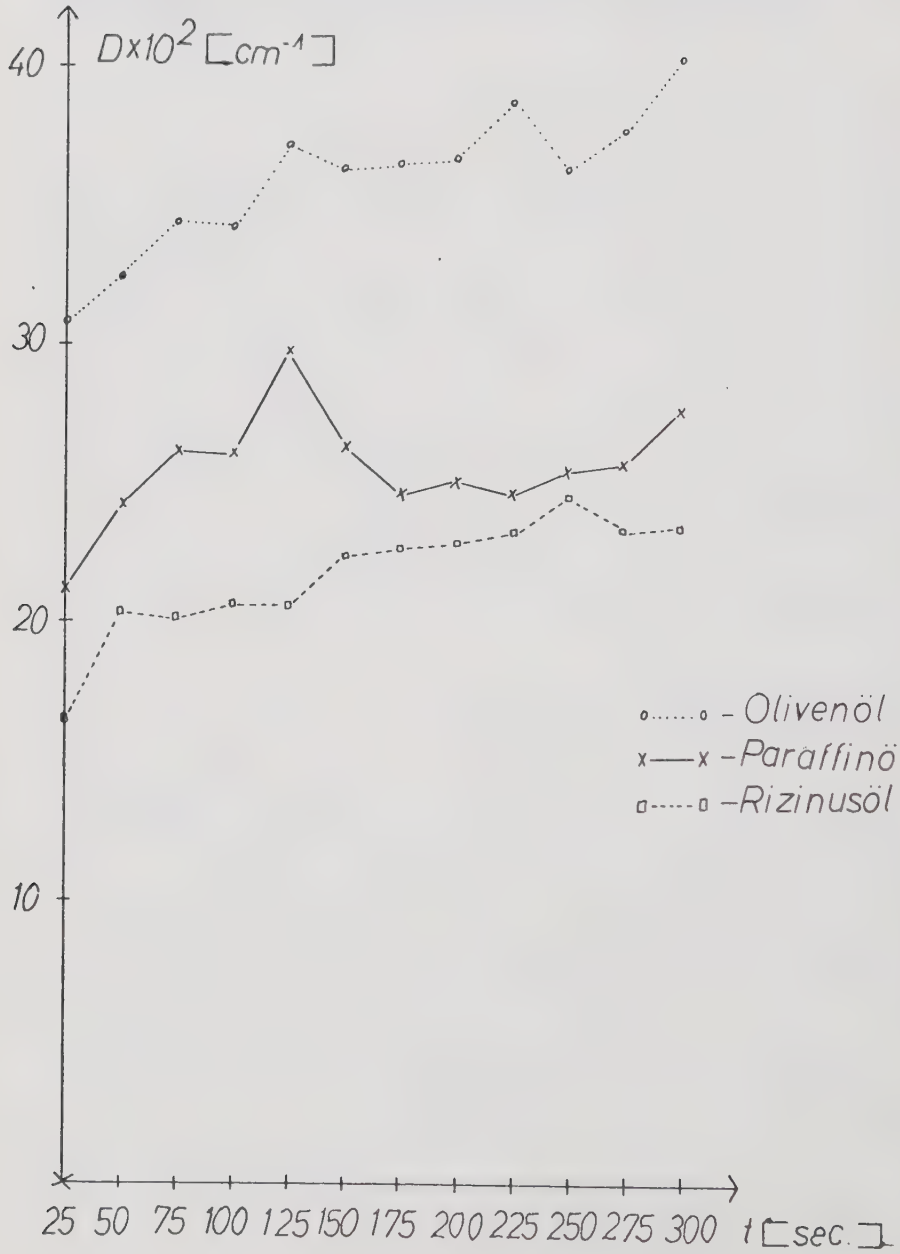


Abbildung 3: 2 Minuten Beschallung

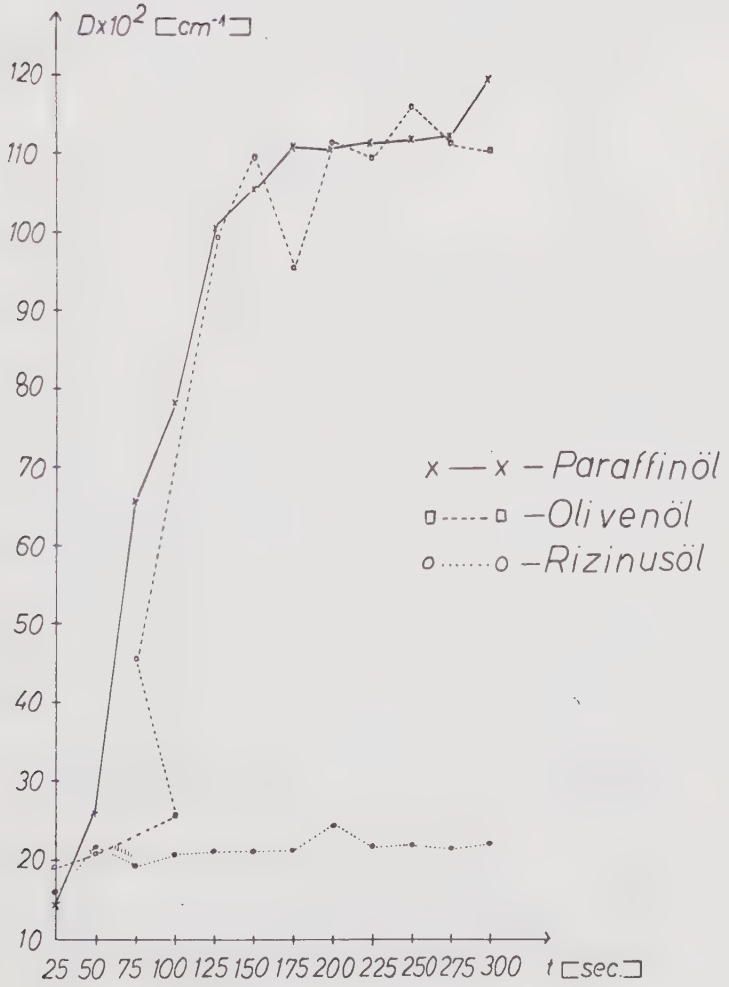
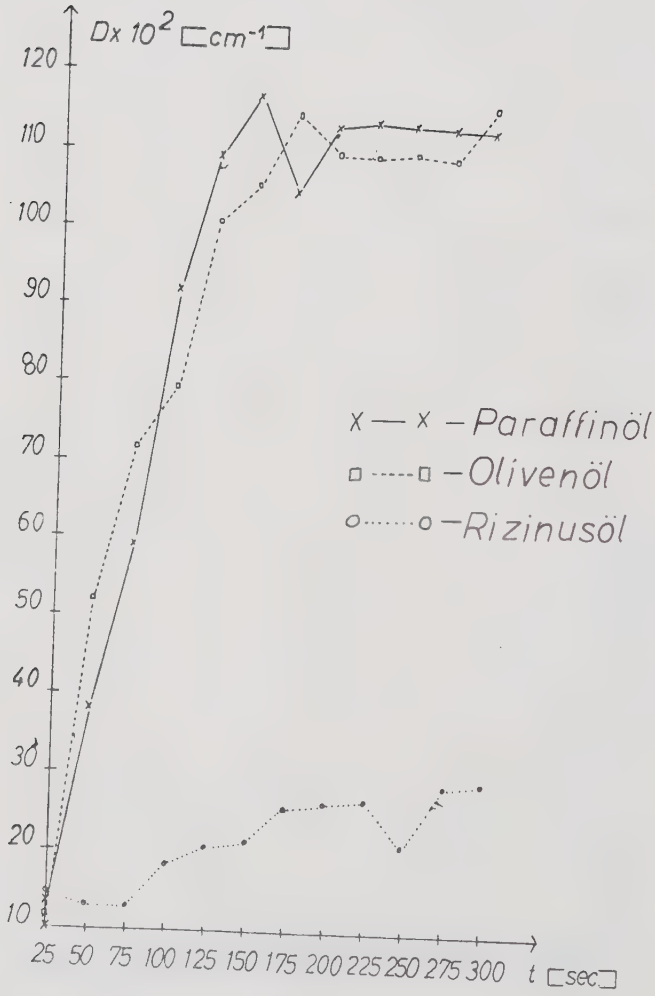


Abbildung 4: 3 Minuten Beschallung



4.2.2. Versuche mit Olivenöl

Aufgrund der erhöhten Schallabsorption des Olivenöls ist bei dieser Versuchsreihe schon nach einminütiger Beschallung eine wesentliche Verbesserung des Dispersitätsgrades festzustellen. Die zweiminütige Einstrahlung von Ultraschall erbringt eine noch höhere Oberflächenvergrößerung, die durch dreiminütige Schalleinwirkung nicht mehr verbessert werden konnte.

4.2.3. Versuche mit Rizinusöl

Bei den Versuchsreihen mit Rizinusöl erkennt man deutlich, daß durch längere Schalleinwirkung Verbesserungen des Dispersitätsgrades erreicht werden. Jedoch liegen alle Ergebnisse weit unter denen des Paraffins und des Olivenöls. Dies ist beachtenswert, da das Rizinusöl den höchsten Schall-Absorptionskoeffizienten der in den Versuchen eingesetzten Öle hat. Hier kommt deutlich zum Ausdruck, daß noch andere Faktoren die selbsttätige Weiteremulgierung nach der Herstellung beeinflussen. Zunächst ist zu beachten, daß das Rizinusöl die höchste Viskosität aller Öle hat, die in den Versuchen eingesetzt wurden. Dies hat zur Folge, daß zur Zerteilung der Tröpfchen ein sehr viel höherer Energieaufwand nötig ist als bei niederviskosen Flüssigkeiten. In wie weit noch andere Faktoren das Versuchsergebnis beeinflussen, konnte nicht festgestellt werden. Sicher müssen die Grenzflächenspannung und der erforderliche HLB - Wert des Öles in weitere Untersuchungen eingebracht werden.

Aufgrund der gefundenen Meßergebnisse wird der Einfluß der Energie-Inhalte der Phasen auf das Zerplatzen von Emulsionskügelchen theoretisch erfaßt.

4.3. Eigene Theorie

Nach der Theorie von Kharin gilt für die bei der Koaleszenz entstehenden Tröpfchen die Beziehung:

$$-\frac{dn}{dt} = a\, n^2\, e^{-\frac{q_1}{K\,T}} \qquad (15)$$

Bei dieser Gliechung ist a eine Konstante, die durch

$$a = D_1\, \pi\, r \qquad (16)$$

definiert ist. Dabei ist D_1 der Diffusionskoeffizient für das Dispersionsmedium und r der Radius des Teilchens.

Kharin gibt für das Zerplatzen von Emulsionskügelchen die vorgenannte Gleichung mit anderen Vorzeichen an:

$$\frac{dn}{dt} = b\, n^2\, e^{-\frac{q_2}{R\,T}} \qquad (17)$$

Beim Gleichsetzen beider Terme für große Zeiten wird die Teilchenzahl unbestimmt, so daß der theoretische Zusammenhang nach Kharin nicht aufrecht erhalten werden kann. Nimmt man aber Bildung und Koaleszenz als statistischen Vorgang, so muß die Gleichung wie folgt umformuliert werden:

$$\frac{dn}{dt} = b\, n\, e^{-\frac{q_2}{R\,T}} \qquad (18)$$

Zusammengefaßt ergeben die Gleichungen für die Koaleszenz und für das Zerplatzen von Emulsionsteilchen folgende Beziehung:

$$\frac{dn}{dt} = b\, n\, e^{-\frac{q_2}{K\,T}} - a\, n^2\, e^{-\frac{q_1}{K\,T}} \qquad (19)$$

Da $\frac{q_2}{K\,T}$, $\frac{q_1}{K\,T}$, a und b bei gegebenen Temperaturen Konstante sind, kann die Gleichung für die Veränderungen in einer Kügelchenklasse wie folgt geschrieben werden:

$$\frac{dn}{dt} = B\, n - A\, n^2 \qquad (20)$$

Integriert man die Gleichung nach Bernoullie (25), erhält man:

$$n = \frac{B}{A - c\, e^{-B\,t}} \qquad (21)$$

Um die Integrationskonstante c zu bestimmen, betrachtet man den Zustand für $t = 0$ mit $n = n_o$

$$c = \frac{n_o\, A - B}{n_o} \qquad (22)$$

Dabei ist n_o die Anzahl der Teilchen zur Zeit $t = 0$. Für die Zeit $t = \infty$, die den Endzustand der Emulsion beschreibt, ist die Anzahl der Teilchen $n\,\infty$:

$$n_\infty = \frac{B}{A} \qquad (23)$$

Setzt man die Ergebnisse dieser Bedingungen in die integrierte Gleichung ein, so erhält man nach Umformung der

Gleichung (21) eine Beziehung, in die die Anzahl der Teilchen in einer Emulsion für jede Zeit t eingeht.

$$\frac{1 - \frac{n_\infty}{n}}{1 - \frac{n_\infty}{n_o}} = e^{-Bt} \qquad (24)$$

oder:

$$\ln \frac{1 - \frac{n_\infty}{n}}{1 - \frac{n_\infty}{n_o}} = -Bt \qquad (25)$$

Um die Richtigkeit dieser Gleichung nachzuprüfen, wurden die gemessenen Werte der Anzahl aller Teilchen gegen die Zeit aufgetragen und n_o und n_∞ iterativ bestimmt.
Hierbei mußten Geraden entstehen, die durch die Steigung B gekennzeichnet sind. Da der COULTER COUNTER^R durch ein kurzzeitiges Verstopfen der Kapillare die Anzahl der Kügelchen bei zum Teil unterschiedlichen Volumina bestimmte, wurden große Meßfehler dieser Art als "Ausreißer" nicht berücksichtigt. (Abb. 5 - 7)

Abbildung 5: Paraffinöl

Abbildung 6: Olivenöl

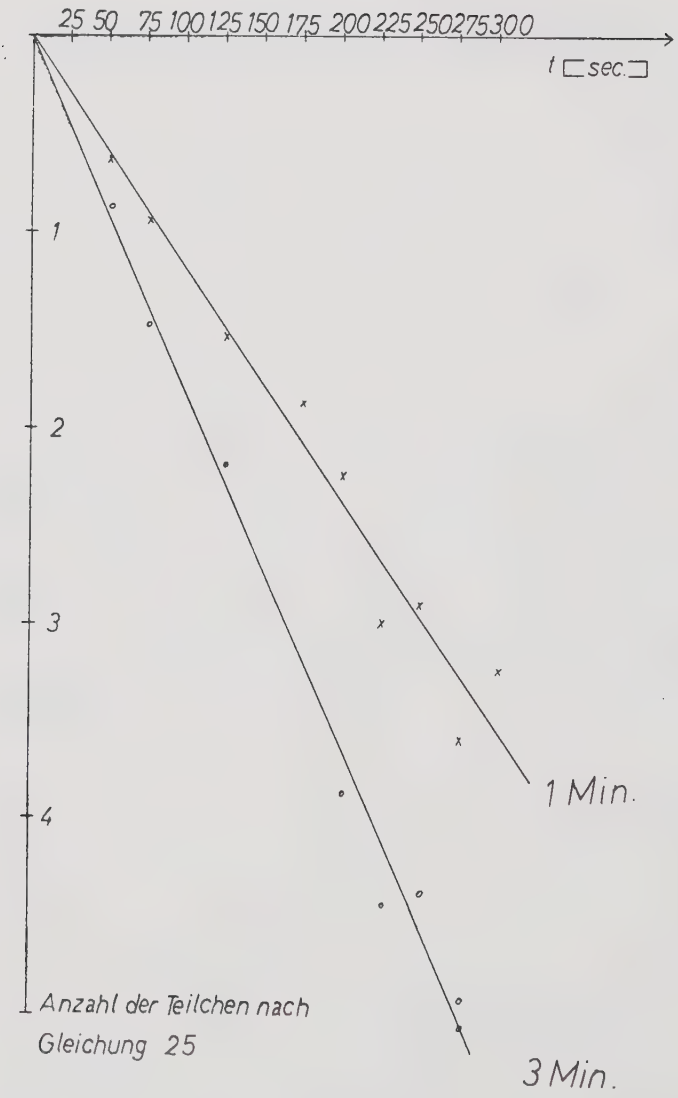
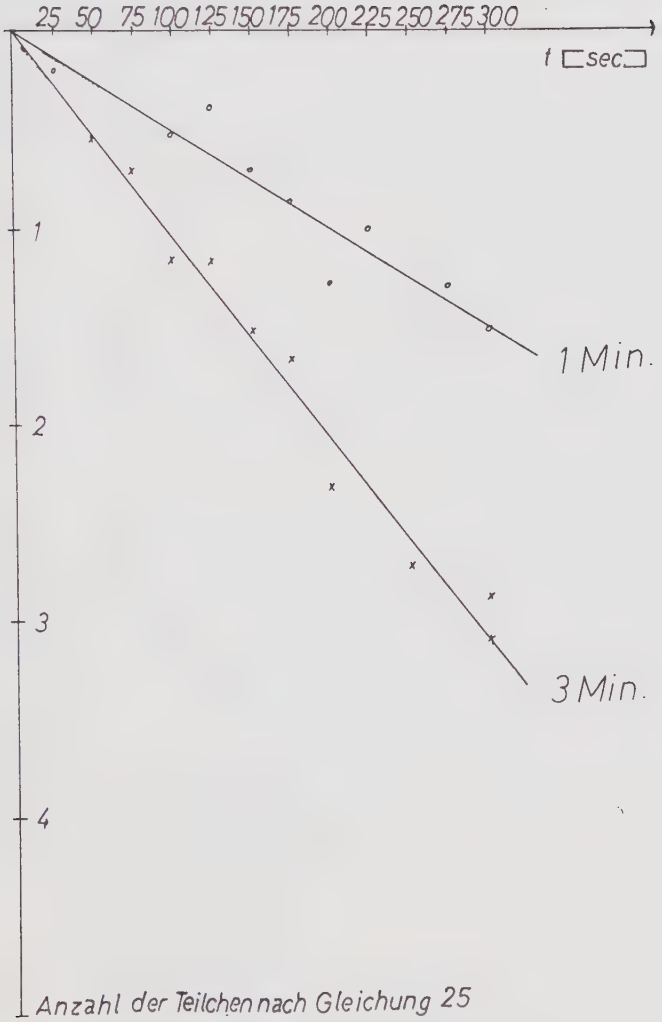


Abbildung 7: Rizinusöl



Die iterativ bestimmten Werte für n_o und $n\infty$ sowie die statistische Auswertung der Meßreihen sind im experimentellen Teil der Arbeit unter 5.5. zusammengefaßt. Dabei ist ersichtlich, daß für kleine Energiezufuhren (Paraffin, 1 Minute beschallt) noch keine Korrelation der Meßwerte zu der gefundenen Funktion gegeben ist. Dagegen ist aus den übrigen Kurven eindeutig die Richtigkeit der beschriebenen Gleichung festzustellen.

A kann nun durch die Gleichung: $$A = \frac{B}{n\infty} \qquad (26)$$ bestimmt werden. Bei Kenntnis der Aktivierungsenergien q_1 und q_2 und der Konstanten a und b ist somit die Anzahl der entstehenden Emulsionskügelchen für eine bestimmte Energiezufuhr zur inneren Phase vorausberechenbar.

Hardy (26) und Wiley (27) haben darauf hingewiesen, daß für ein Emulsionssystem ein bevorzugter Teilchenradius bei der Herstellung entsteht. Ist das Volumen der inneren Phase bekannt, dann ist es durch die gefundene Formel möglich, auch den bevorzugten Radius des mittleren Volumens der entstehenden Kügelchen in einer Emulsion vorauszusagen.

$$r = \sqrt[3]{\frac{3\ V}{4\ \pi\ n\infty}} \qquad (27)$$

5. Experimenteller Teil

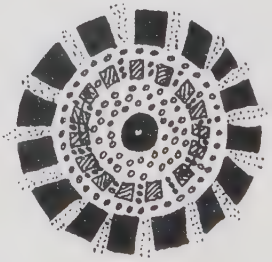
5.1. Herstellungsmethoden

5.1.1. Herstellung durch Ultraschall

Für die Hauptversuche wurden die Emulsionen mit einem Ultraschall - Desintegrator hergestellt. Dieses Gerät erzeugt hochfrequente elektrische Energie, die mittels eines piezo-elektrischen Elementes in mechanische Energie umgewandelt wird. Diese Energie wird durch einen stabförmigen Resonator, der in das Gefäß eingebracht wird, der herzustellenden Emulsion zugeführt. Durch die Einwirkung des Schalls auf die Grenzfläche zweier Phasen werden "Finger" der einen in die andere hineingestülpt. Diese Finger oder Lamellen zerreißen dann - nach Sherman (24) - in kleine Tröpfchen. Das Gerät der Firma BRANSON SONIC POWER COMPANY vom Typ SONIFIER^{R} B-12 arbeitet mit einer Frequenz von ca. 20 kHz. In 200 ml Emulgatorlösung wurden von einer Pipette jeweils ein Tropfen des Öles in die Lösung eingebracht. Der Tropfen hatte ein Gewicht von durchschnittlich 7 mg. Unter konstanter Rührgeschwindigkeit von 250 Umdrehungen pro Minute mit einem Mischpropeller des Coulter Counters wurden die Emulsionen verschiedene Zeiten beschallt. Nach Abschluß der Beschallung wurden unter ständigem Weiterrühren die Messungen im Abstand von 25 Sekunden durchgeführt.

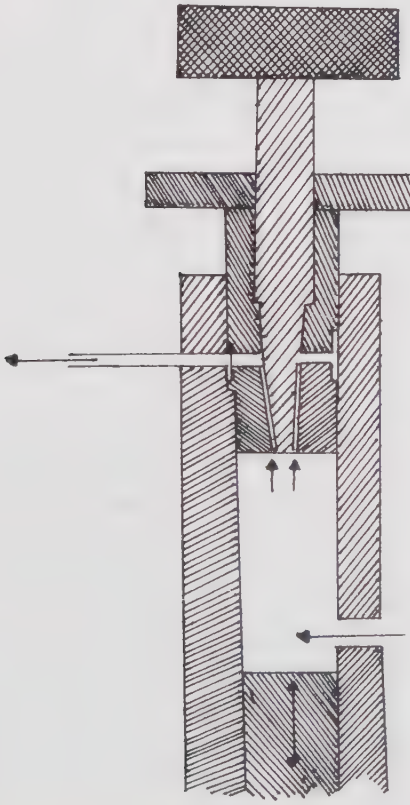
5.1.2. Herstellung durch den Ultra - Turrax

Bei Ultra-Turrax-Geräten wird die Flüssigkeit in eine Wirbelkammer gesaugt, in der regelbare Scher-, Schlag- und Pralleffekte bis in den Ultraschallbereich gehende Impulse und hochwirksame Turbulenzen auf das zu dispergierende Gut einwirken. Bei dieser Herstellungsart wurden die Emulsionen zwei Minuten lang dispergiert. Das Öl wurde 5 %-ig zur Emulgatorlösung eingebracht. Da bei diesen Versuchen nicht unmittelbar die Bildung beobachtet werden sollte, wurden die Emulsionen vor der Bestimmung des mittleren Teilchenradius eine Stunde lang stehengelassen, um einen Temperaturausgleich der beiden Phasen zu gewährleisten. Die Proben wurden jeweils einen cm über dem Boden des Becherglases entnommen. Bei den Versuchen wurde ein Gerät der Firma I K A vom Typ 18-10 eingesetzt, das mit 20 000 Umdrehungen pro Minute arbeitet.



5.1.3. Herstellung mit dem Düsenhomogenisator

Bei diesem Emulgiergerät wird das voremulgierte Dispergiergut von einem Kolben angesaugt und durch verstellbare Düsen gequetscht. Die Düsen sind zum Teil so gestaltet, daß die Kanäle, durch die die Emulsion gepreßt wird, winklig angeordnet sind, was zu einer stärkeren Aufteilung der inneren Phase führt. Bei den Versuchen wurde ein Gerät der Firma ERWEKA eingesetzt. Die Emulgierung erfolgte bei engster Düseneinstellung und mittlerer Laufgeschwindigkeit.
Das Öl wurde wieder 5 %-ig zur Emulgatorlösung zugesetzt.



5.2. Meßmethodik

5.2.1. Zur Filmbildungsgeschwindigkeit

Bei den Messungen zur Filmbildungsgeschwindigkeit wurde die Konzentration des Emulgators in der äußeren Phase bestimmt. Es war zu vermuten, daß gemäß der Theorie zur Adsorption des Emulgators an der Grenzfläche eine zeitlich meßbare Abnahme der Emulgatorkonzentration festzustellen ist. Diese Abnahme sollte in Relation zur Oberflächenvergrößerung der inneren Phase gebracht werden.

5.2.1.1. Leitfähigkeitsmessung

Die Konzentration des Emulgators wurde zu Beginn der Untersuchungen durch Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Als Emulgator wurde Natriumlaurylsulfat eingesetzt. Die Emulsionen wurden durch Ultraschall hergestellt, und nach Absetzen der Beschallung wurde mittels einer Elektrode die Leitfähigkeit der Emulsion über 15 Minuten lang verfolgt.

5.2.1.2. Photometrische Bestimmungen

Um auch andere, nicht leitende Tenside genau in ihrer Konzentration zu bestimmen, wurden photometrische Messungen durchgeführt. Als Tenside wurden Cetylpyridiniumchlorid und Benzalkoniumchlorid eingesetzt. Die Emulsionen wurden wiederum durch Ultraschall hergestellt. Sofort nach Absetzen der Schalleinwirkung wurden im Abstand von 30 Sekunden 2 ml der Emulsion durch hintereinandergelegte Adsorptionsfilter (Fa. Satorius Nr. 13400 und Membranfilter, Porendurchmesser 0,2µ filtriert. Die Emulgatorkonzentration wurde dann in einem Spektralphotometer bestimmt. Cetylpyridiniumchlorid wurde bei einer Wellenlänge von 262 nm, Benzalkoniumchlorid bei einer Wellenlänge von 261 nm gemessen.

5.2.2. Zum Dispersitätsgrad

5.2.2.1. Die Meßapparatur

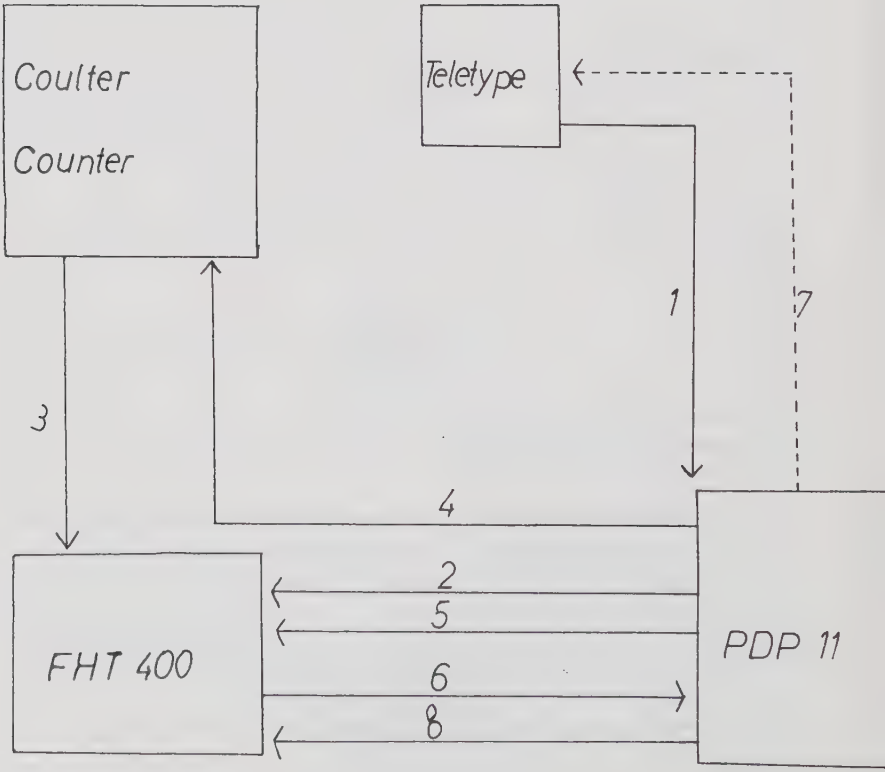
Für die Messung des Dispersitätsgrades wurde folgende Meßapparatur gewählt:
Die Teilchen wurden mittels eines Coulter-Counters^{R} gezählt und ihr Durchmesser bestimmt. Dieses Gerät arbeitet nach folgendem Prinzip:
Die in einem elektrisch leitfähigen Medium befindlichen Partikel werden mit Hilfe einer Vakuumpumpe durch eine Kapillare in ein Glasrohr gesaugt. Die Teilchen verursachen bei ihrer Passage durch die Kapillaröffnung eine Änderung eines gegebenen elektrischen Widerstandes, der zwischen zwei Elektroden gemessen wird. Es resultiert eine kurze Widerstandserhöhung, die zu dem Volumen der Partikel in direktem Verhältnis steht. Die so entstandenen Impulse werden verstärkt und auf einem Bildschirm einer Kathodenstrahlröhre sichtbar gemacht. Gleichzeitig werden die Impulse auf einen Ausgang gegeben. Dieser Ausgang wurde mit einem Impulshöhenanalysator F T 400 der Firma Frieseke und Höpfner verbunden. In diesem Gerät wurden die Impulse nach ihrer Größe in einhundert Kanäle eingespeichert. Von einem Laborcomputer (P D P 11 der Firma Digital Equipment Corporation) wurden nach jeder Messung die Kanalinhalte abgerufen und auf ein Plattenwerk gespeichert.

Durch programmierbare Ein- und Ausgänge war es möglich, die vorgenannten Arbeitsgänge vollautomatisch ablaufen zu lassen. Da der Coulter- Counter durch variable Verstärkerschaltungen verschiedene Größenbereiche messen kann, wurden zu jedem Versuch vier Messungen gemacht, die bei der Verwendung einer 70 µ Kapillare ein Spektrum im Größenbereich von 1,9 bis 31 µ in vierhundert Kanälen lieferte.

Alle Werte wurden im Rechner einander zugeordnet und weiterverarbeitet. Auf diese Weise war es möglich, alle 25 Sekunden eine Messung mit etwa 150000 ausgezählten Teilchen durchzuführen.

Für die Angleichung der Hauptgeräte wurden zum Teil aufwendige elektronische Zwischenschaltungen gebaut, die eine fehlerlose Übergabe der Daten ermöglichten und so einen einwandfreien Ablauf des Meßprogramms gewährleisteten.

Schematischer Meßablauf:



1. Start des Programms
2. Schaltet den Impulshöhenanalysator auf Eingabe
3. Die Daten der Partikel werden übergeben
4. Abfrage, ob noch Daten kommen
5. Schaltet den Impulshöhenanalysator auf Ausgabe
6. Übergabe der Daten an den Computer
7. Gibt Kontrollzählung zum Teletype
8. Setzt den Impulshöhenanalysator auf Nullstellung
9. Geht zur neuen Zählung nach 2

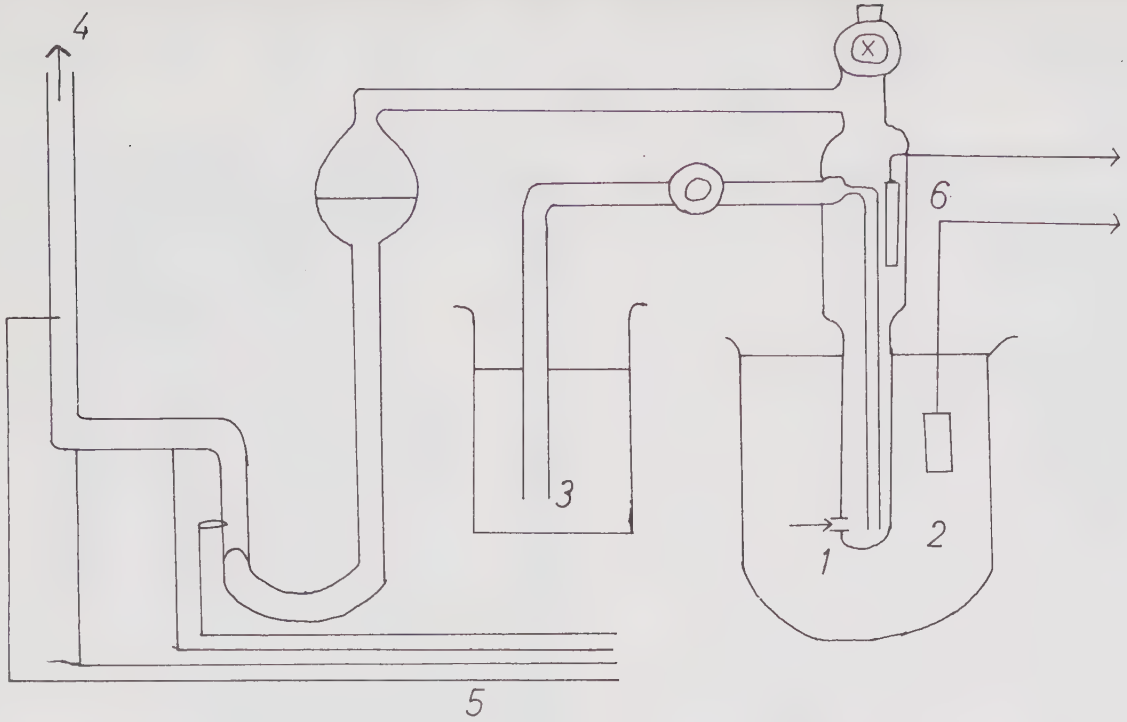
Programm zum Steuern des Meßablaufs

```
C       PROGRAMM ZUM STEUERN DES COULTER-COUNTER
C       UEBER ADC 0,ADC 1 UND RELAYS MIT DATENUEBERGABE AN UND
C       VOM FRIESECKE -ANALYSER
        INTEGER NUM(2400),REIHE,DOLLAR
        DATA NUM/2400*0/,DOLLAR/'$'/
11      CONTINUE
        WRITE (7,2)
2       FORMAT (' NEUE KENNUNG/ ENDE=$'/)
        READ (5,1) REIHE
        IF (REIHE.EQ.DOLLAR) CALL DL11 (1,REIHE)
1       FORMAT (A2)
        I3=0
        I2=0
C       CLEAR ADC, WERT WIRD VERWORFEN
        CALL ADC (0,8,N)
        CALL ADC(1,9,N)
        DO 70 J=1,24
        A=0
        I3=I3+1
10      I1=I2+1
        I2=I1+99
C       FRIESECKE WIRD AUF NULL GESETZT
        CALL RELAY (4)
C       WARTEN BIS FERTIG
        CALL CLOCK(50,25)
C       ZAEHLT COULTER??
        CALL RELAY (0)
20      CALL ADC (0,8,N)
        CALLADC(2,8,INN)
        IF (INN.GT.650) GOTO 50
        IF (N.LE.650) GOTO 20
```

```
C       SCHALTET FRIESECKE AUF EINGABE
        CALL RELAY (8)
C       ZAEHLT COULTER IMMER NOCH??
30      CALL ADC(0,8,N)
        IF (N.GE.650) GOTO 30
C       FRISECKE SCHALTET AUF AUSGABE
        CALL RELAY(0)
        CALL CLOCK (50,3)
        DO 40 I=I1,I2
        CALL RELAY(0)
        CALL CLOCK(50,3)
C       WERT AUS KANAL I WIRD UEBERGEBEN
        CALL RELAY (1)
C       GIBT SIGNAL ZUM WEITERSCHALTEN AN FRIESECKE
        CALL CLOCK (50,3)
        CALL ADC (1,8,NUM(I))
        IF (NUM(I).LE.-1023) WRITE (7,8)I,I3
8       FORMAT (' +',2I4)
        A=A-NUM(I)*4.902
40      CONTINUE
70      WRITE(7,5)A
5       FORMAT(' ',F15.1)
50      CALLDL11 (1,REIHE)
        I3=I3-1
        I3=100*I3




        CALL DL11 (1,I3)
        DO 60 I=1,I3
60      CALL DL11 (1,NUM(I))
        DO 12 I=1,2400
12      NUM(I)=0
        GOTO 11
        END
```



1. Meßkappillare
2. Meßgefäß
3. Vorratsgefäß für Elektrolytlösung
4. zur Vakuumpumpe
5. Vakuumschalter
6. Elektroden

5.2.2.2. Gemessene Werte

Die zu einer Messung des Coulter Counters aufgenommenen Werte wurden auf das Plattenwerk des Rechners gespeichert. Um den Dispersitätsgrad einer Emulsion bestimmen zu können, mußten die vier Meßreihen für die Größenbereiche von

1,9 µ - 3,9 µ

3,9 µ - 7,7 µ

7,7 µ - 15,0 µ

15,0 µ - 31 µ

einander zugeordnet werden. Dies wurde durch folgendes Programm erreicht:

```
C       PROGRAMM ZUM SORTIEREN DER COULTER-WERTE
        INTEGER X(400,14),B(32),DOLLAR,AFFE,A
        DATA DOLLAR/'$'/,AFFE/'@'/
        WRITE (7,1)
        I=0
1       FORMAT (' WELCHE DATEI?'/)
        CALL ASSIGN (1, ,-8,'RDO')
        WRITE (7,2)
        CALL ASSIGN(2, ,-8,'NEW')
        WRITE (7,3)
2       FORMAT (' NEUER NAME?'/)
3       FORMAT (' WELCHE BLOECKE? ENDE=$ ALLE=@'/)
10      I=I+1
        READ (7,4)B(I)
4       FORMAT (A1)
        IF(B(I).EQ.DOLLAR) GOTO20
        IF(B(I).EQ.AFFE) GOTO15
```

```
        GOTO10
15      I=13
20      N=I-1
        DO200I=1,N
30      READ (1,5,END=100)A,IBLOCK,IZEIT,KNR,M
5       FORMAT (A1,I1,I4,I2,I6)
D       WRITE (7,55) (B(JK),JK=1,N)
D55     FORMAT (' ',17A1)
D       WRITE (7,66)A,IBLOCK,IZEIT,KNR,M,B(I)
D66     FORMAT (' ',A1,4I10,2X,A1)
        IF(A.NE.B(I))GOTO30
        J=100*IBLOCK+KNR
        X(J,IZEIT)=M
        GOTO30
100     DO 300 I=1,400
300     WRITE (2,6)A,I,(X(I,IZEIT),IZEIT=1,12)
6       FORMAT (' ',A1,1X,I5,12I5)
200     REWIND 1
        END
```

Nun lag ein Spektrum von 1,9 - 31 µ in 400 Kanälen vor. Für jeden Kanal wurde nach der vorliegenden Teilchenzahl die Oberfläche und das Volumen berechnet. Aus der Summe der Werte für die Oberfläche und das Volumen wurde anschließend der Dispersitätsgrad bestimmt.

```
HR62.FOR
        INTEGER*2 X(12)
        REAL*4 O(12),V(12)
        PI=3.14159
5       DO 10 I=1,12
        V(I)=0.
        O(I)=0.
10      CONTINUE
15      WRITE(7,20)
20      FORMAT(' WELCHE DATEI ?'/)
        CALL ASSIGN(1,' ',-8,'RDO')
        WRITE(7,25)
25      FORMAT(' NAME DER NEUEN DATEI?' /)
        CALL ASSIGN(2,' ',-8,'NEW')
        BRKAN=(31.-1.9)/400.*1.E-4
        QKAN=0.19E-5
        DO 40 I=1,400
        READ(1,30,END=80) X
30      FORMAT(7X,12I5)
        QKAN=QKAN+BRKAN
        DO 40 J=1,12
        O(J)=O(J)+X(J)*4.*PI*(QKAN**2)
        V(J)=V(J)+X(J)*4./3.*PI*(QKAN**3)
40      CONTINUE
```

```
      WRITE(7,50)
50    FORMAT(////' OBERFL.  VOLUMEN  DISPERSITAETSGRAD')
      WRITE(2,82)
82    FORMAT('I',55('-'),'I')
      WRITE(2,83)
83    FORMAT('I',4X,'ZEIT',5X,'I',1X,'DISP.-GRAD',2X,'I',1X,
     1'OBERFLAECHE',1X,'I',3X,'VOLUMEN',3X,'I')
      WRITE(2,85)
85    FORMAT('I',13('-'),'+',13('-'),'+',13('-'),'+',
     113('-'),'I')
      DO 60 I=1,12
      IF(I.EQ.1) GO TO 61
      O(I)=O(I)+3.*(V(1)-V(I))/(2.*1.2E-4)
61    D=O(I)/V(1)
      WRITE(7,70) O(I),V(I),D
      T=FLOAT(I)
60    WRITE(2,81) T,D,O(I),V(1)
81    FORMAT('I',1X,E11.5,1X,'I',1X,E11.5,1X,'I',1X,E11.5,1X,'I
     1E11.5,1X,'I')
70    FORMAT(1X,F6.3,2X,F7.5,2X,F8.1)
       WRITE(2,82)
      ENDFILE 1
      ENDFILE 2
      GO TO 5
80    STOP
      END
```

5.2.2.3. Extrapolierte Werte

Nach den vorliegenden Meßergebnissen hätte das Gesamtvolumen der inneren Phase für eine Meßreihe annähernd konstant sein müssen. Die Ergebnisse zeigten jedoch zum Teil ein abnehmendes Volumen. Da aufgrund des Monitorbildes am Coulter Counter mit Sicherheit keine Kügelchen mehr oberhalb von 31 µ zu finden waren, mußte das verlorengegangene Volumen unterhalb des Meßbereichs, also unterhalb von 1,9 µ zu finden sein.

Aus diesem Grunde wurde bei den Meßreihen, bei denen das Volumen stark abnahm, eine Korrektur vorgenommen. Zu jeder Messung wurde das Differenzvolumen zum Anfangswert bestimmt. Aus mikroskopischen Untersuchungen konnte für die kleinsten Kügelchen der hergestellten Emulsionen ein mittlerer Teilchenradius von 1,2 µ festgestellt werden. Die Differenzvolumina wurden rechnerisch diesem Teilchenradius zugeordnet und die Oberfläche für diesen Größenbereich berechnet.

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$O = 4 \pi r^2$$

$$\frac{O}{V} = \frac{4 \pi r^2 \; 3}{4 \pi r^3}$$

$$O = \frac{3 V}{r} \qquad (26)$$

Nach Addition der berechneten Oberfläche zur Gesamtoberfläche wurde durch Division durch das Volumen ein neuer Dispersitätsgrad ermittelt. Die gemessenen und die korrigierten Tabellen wurden bei den Meßergebnissen untereinander gestellt.

5.3. Versuche zur Filmbildungs - Geschwindigkeit

5.3.1. Leitfähigkeitsmessungen

Zu Beginn der Untersuchungen wurde der Einfluß der Ölkonzentration auf die Leitfähigkeit einer Emulsion bestimmt, um Fehler von dieser Seite auszuschließen. Es wurden sechs Bestimmungen bei verschiedenen Paraffin - Konzentrationen und einem Zusatz von 1 % Natriumlaurylsulfat vorgenommen. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 26° C durchgeführt.

Paraffin %	Leitfähigkeit m S
0	3,55
1	3,6
2	3,6
5	3,5
10	3,2
20	2,65
30	2,2

Aus den Werten ist ersichtlich, daß das Öl nur in hohen Konzentrationen einen Einfluß auf die Leitfähigkeit hat und somit für die Versuche vernachlässigt werden kann.

Um genaue Konzentrationsangaben machen zu können, wurde eine Eichkurve für Natriumlaurylsulfat erstellt.

Gehalt von Natriumlaurylsulfat	Leitfähigkeit
%	m S
0,08	0,173
0,09	0,194
0,1	0,216
0,11	0,233
0,12	0,250
0,13	0,273
0,14	0,296
0,15	0,316
0,16	0,333
0,17	0,360
0,18	0,375
0,19	0,399
0,2	0,415

Die Emulsionen wurden nach den oben genannten Bedingungen hergestellt und die Leitfähigkeit alle 5 Sekunden bestimmt. Die Konzentration des Emulgators betrug 0,15 %, um Einflüsse der C.M.C. (Kritische Mizellkontentration) auszuschließen, die für Natriumlaurylsulfat bei etwa 0,2 % liegt (25).

Zeit sec.	Leitfähigkeit m S
5	0,320
10	0,324
15	0,325
20	0,321
25	0,323
30	0,323
35	0,321
40	0,320
45	0,322
50	0,324
55	0,323
60	0,319
120	0,322
180	0,321
300	0,321
900	0,322

5.3.2. Photometrische Messungen

Bei den photometrischen Messungen wurde anfangs Cetylpyridiniumchlorid als Tensid eingesetzt. Um auch hier Einflüsse von Micellen bei der Bestimmung auszuschließen, wurde unterhalb der C.M.C. gearbeitet. Die C.M.C. wurde durch Bestimmung der Oberflächenspannung ermittelt.

Es ist bekannt, daß mit steigender Konzentration durch die Adsorption an der Grenzfläche die Oberflächenspannung abnimmt. Oberhalb der C.M.C. bleibt die Oberflächenspannung in etwa konstant, wobei zum Ausdruck kommt, daß die Grenzschicht gesättigt ist und es zur Mizellbildung gekommen ist.

Gemessene Werte zur Oberflächenspannung:

Konzentration des Tensids	Oberflächenspannung
%	$dyn \cdot cm^{-1}$
0,01	54,5
0,1	43,7
0,25	41,7
0,75	41,0
1,0	40,9
1,1	40,8

Aus den Werten ist ersichtlich, daß oberhalb von 0,75 % die Mizellbildung eintritt. Als Ausgangskonzentration wurde deshalb 0,125 % gewählt.

Die Emulsionen wurden wie oben beschrieben hergestellt und die Konzentration des Emulgators alle 30 Sekunden bestimmt.

Zeit nach der Herstellung sec.	Extinktion
30	1,52
60	1,51
90	1,51
120	1,52
150	1,52
180	1,52
210	1,52
240	1,52
270	1,52
300	1,52

Bei den Messungen mit Bezalkoniumchlorid wurde von den gleichen Bedingungen wie beim Cetylpyridiniumchlorid ausgegangen:

Zeit nach der Herstellung sec.	Extinktion
30	1,36
60	1,34
90	1,35
120	1,36
150	1,36
180	1,37
210	1,36
240	1,36
270	1,36
300	1,36

5.3.3. Bestimmung des Dispersitätsgrades

Nach der Adsorptionsgleichung nach Davis ist die Filmbildungsgeschwindigkeit von der Wurzel aus der Konzentration des Emulgators abhängig. Deshalb wurden Emulsionen mit verschiedener Tensid - Konzentration hergestellt und ihr Dispersitätsgrad nach Absetzen der Beschallung alle 25 Sekunden bestimmt. Als Beispiel sind die Versuche mit TWEEN^{R} 20 - Lösungen aufgeführt, die mit Konzentrationen von 0,5 %, 1 %, und 1,5 % gemessen wurden.

Konzentration der Tween 20-Lösung: 0,5 %

Zeit sec.	Dispers.Grad cm^{-1}	Oberfläche cm^2	Volumen cm^3
25	0.15620E 04	0.32701E 00	0.20935E-03
50	0.14240E 04	0.33766E 00	0.23712E-03
75	0.14687E 04	0.34395E 00	0.23418E-03
100	0.16173E 04	0.25457E 00	0.15741E-03
125	0.14562E 04	0.29621E 00	0.20341E-03
150	0.25492E 04	0.14931E 00	0.58571E-04
175	0.24110E 04	0.12557E 00	0.52084E-04
200	0.30466E 04	0.15750E 00	0.51699E-04
225	0.35108E 04	0.14928E 00	0.42519E-04
250	0.34652E 04	0.16557E 00	0.47780E-04
275	0.33500E 04	0.18507E 00	0.55245E-04
300	0.35679E 04	0.16119E 00	0.45177E-04

Konzentration der Tween 20-Lösung: 1,0 %

Zeit	Dispers.Grad	Oberfläche	Volumen
sec.	cm^{-1}	cm^2	cm^3
25	0.14750E 04	0.51743E 00	0.35080E-03
50	0.12169E 04	0.37763E 00	0.31032E-03
75	0.15235E 04	0.29188E 00	0.19159E-03
100	0.16927E 04	0.25408E 00	0.15010E-03
125	0.22831E 04	0.19033E 00	0.83364E-04
150	0.25310E 04	0.17570E 00	0.69419E-04
175	0.33047E 04	0.16290E 00	0.49294E-04
200	0.32360E 04	0.16892E 00	0.52199E-04
225	0.34599E 04	0.17164E 00	0.49608E-04
250	0.35578E 04	0.16593E 00	0.46638E-04
275	0.37549E 04	0.17786E 00	0.47368E-04
300	0.34135E 04	0.76954E-01	0.22544E-04

Konzentration der Tween 20-Lösung: 1,5 %

Zeit	Dispers.Grad	Oberfläche	Volumen
sec.	cm^{-1}	cm^2	cm^3
25	0.19731E 04	0.25221E 00	0.12782E-03
50	0.15465E 04	0.25211E 00	0.16302E-03
75	0.17534E 04	0.21736E 00	0.12396E-03
100	0.19455E 04	0.21077E 00	0.10834E-03
125	0.25506E 04	0.15258E 00	0.59820E-04
150	0.30575E 04	0.14748E 00	0.48235E-04
175	0.36035E 04	0.16103E 00	0.44688E-04
200	0.33816E 04	0.16757E 00	0.49553E-04
225	0.37154E 04	0.17036E 00	0.45852E-04
250	0.35889E 04	0.17350E 00	0.48343E-04
275	0.38382E 04	0.18025E 00	0.46962E-04
300	0.37263E 04	0.15693E 00	0.42115E-04

5.4. Versuche mit verschiedenen Energieinhalten der Phasen

Aufgrund der Theorie der Schallabsorption ist festzustellen, daß in einer Öl-in-Wasser - Emulsion Wasser in der äußeren Phase weniger Energie aufnimmt, als das Öl der inneren Phase. Da auch verschiedene Öle wiederum unterschiedliche Absorptionskoeffizienten haben, sollte untersucht werden, ob die Energie der inneren Phase einen Einfluß auf die selbsttätige Weiteremulgierung hat.

5.4.1. Untersuchungen mit Paraffinöl

Paraffinöl nach einminütiger Beschallung

Zeit sec.	Dispers.Grad cm^{-1}	Oberfläche cm^2	Volumen cm^3
25	0.21660E 04	0.21394E 00	0.98775E-04
50	0.24347E 04	0.22994E 00	0.94441E-04
75	0.26243E 04	0.22101E 00	0.84216E-04
100	0.26207E 04	0.22829E 00	0.87112E-04
125	0.29431E 04	0.19181E 00	0.65173E-04
150	0.26163E 04	0.24663E 00	0.94266E-04
175	0.24529E 04	0.10992E 00	0.44811E-04
200	0.25304E 04	0.16154E 01	0.63838E-03
225	0.24843E 04	0.27931E 00	0.11243E-03
250	0.25209E 04	0.25008E 00	0.99201E-04
275	0.25585E 04	0.22579E 00	0.88253E-04
300	0.27087E 04	0.23950E 00	0.88421E-04

Die Dispersitätsgrade einer Paraffinemulsion nach 2 Min. Beschallung:

Zeit	Dispers.Grad	Oberfläche	Volumen
sec.	cm^{-1}	cm^2	cm^3
25	0.14750E 04	0.51743E 00	0.35080E-03
50	0.12169E 04	0.37763E 00	0.31032E-03
75	0.15235E 04	0.29188E 00	0.19159E-03
100	0.16927E 04	0.25408E 00	0.15010E-03
125	0.22831E 04	0.19033E 00	0.83364E-04
150	0.25310E 04	0.17570E 00	0.69419E-04
175	0.33047E 04	0.16290E 00	0.49294E-04
200	0.32360E 04	0.16892E 00	0.52199E-04
225	0.34599E 04	0.17164E 00	0.49608E-04
250	0.35578E 04	0.16593E 00	0.46638E-04
275	0.37549E 04	0.17786E 00	0.47368E-04
300	0.34135E 04	0.76954E-01	0.22544E-04

Korrigierte Wertetabelle:

Zeit	Dispers.Grad	Oberfläche	Volumen
sec.	cm^{-1}	cm^2	cm^3
25	0.14750E 04	0.51743E 00	0.35080E-03
50	0.25189E 04	0.88364E 00	0.35080E-03
75	0.65052E 04	0.22820E 01	0.35080E-03
100	0.78757E 04	0.27628E 01	0.35080E-03
125	0.10072E 05	0.35333E 01	0.35080E-03
150	0.10527E 05	0.36930E 01	0.35080E-03
175	0.11208E 05	0.39317E 01	0.35080E-03
200	0.11122E 05	0.39014E 01	0.35080E-03
225	0.11222E 05	0.39365E 01	0.35080E-03
250	0.11311E 05	0.39680E 01	0.35080E-03
275	0.11319E 05	0.39708E 01	0.35080E-03
300	0.11916E 05	0.41802E 01	0.35080E-03

Die Dispersitätsgrade einer Paraffinemulsion nach 3 Min. Beschallung:

Zeit	Dispers.Grad	Oberfläche	Volumen
sec.	cm^{-1}	cm^2	cm^3
25	0.13643E 04	0.26508E 00	0.19430E-03
50	0.13379E 04	0.20890E 00	0.15614E-03
75	0.13709E 04	0.15820E 00	0.11539E-03
100	0.15212E 04	0.84903E-01	0.55813E-04
125	0.16592E 04	0.71528E-01	0.43110E-04
150	0.21296E 04	0.47805E-01	0.22448E-04
175	0.17333E 04	0.64256E-01	0.37072E-04
200	0.24516E 04	0.42602E-01	0.17377E-04
225	0.24723E 04	0.38322E-01	0.15501E-04
250	0.20370E 04	0.46618E-01	0.22886E-04
275	0.20187E 04	0.49803E-01	0.24671E-04
300	0.20565E 04	0.52051E-01	0.25311E-04

Korrigierte Tabelle:

Zeit	Dispers.Grad	Oberfläche	Volumen
sec.	cm^{-1}	cm^2	cm^3
25	0.13643E 04	0.26508E 00	0.19430E-03
50	0.35299E 04	0.68586E 00	0.19430E-03
75	0.58905E 04	0.11445E 01	0.19430E-03
100	0.93463E 04	0.18160E 01	0.19430E-03
125	0.10095E 05	0.19614E 01	0.19430E-03
150	0.11302E 05	0.21960E 01	0.19430E-03
175	0.10446E 05	0.20296E 01	0.19430E-03
200	0.11601E 05	0.22541E 01	0.19430E-03
225	0.11700E 05	0.22733E 01	0.19430E-03
250	0.11268E 05	0.21893E 01	0.19430E-03
275	0.11169E 05	0.21702E 01	0.19430E-03
300	0.11140E 05	0.21644E 01	0.19430E-03

5.4.2.

Die Dispersitätsgrade einer Olivenölemulsion nach 1 Minute Beschallung:

Zeit	Dispers.Grad	Oberfläche	Volumen
sec.	cm^{-1}	cm^2	cm^3
25	0.30613E 04	0.10456E 00	0.34155E-04
50	0.32390E 04	0.83930E-01	0.25912E-04
75	0.34618E 04	0.88304E-01	0.25508E-04
100	0.34127E 04	0.89080E-01	0.26103E-04
125	0.37084E 04	0.98829E-01	0.26650E-04
150	0.36452E 04	0.93650E-01	0.25691E-04
175	0.36713E 04	0.10892E 00	0.29667E-04
200	0.36911E 04	0.11828E 00	0.32044E-04
225	0.38701E 04	0.13604E 00	0.35151E-04
250	0.36084E 04	0.15960E 00	0.44229E-04
275	0.37920E 04	0.16854E 00	0.44447E-04
300	0.40079E 04	0.13829E 00	0.34504E-04

Die Dispersitätsgrade einer Olivenölemulsion nach 2-minütiger Beschallung:

Zeit	Dispers.Grad	Oberfläche	Volumen
sec.	cm^{-1}	cm^2	cm^3
25	0.18949E 04	0.21913E 00	0.11564E-03
50	0.14511E 04	0.15821E 00	0.10903E-03
75	0.14572E 04	0.12192E 00	0.83668E-04
100	0.13900E 04	0.14209E 00	0.10222E-03
125	0.20714E 04	0.61020E-01	0.29458E-04
150	0.27031E 04	0.48269E-01	0.17857E-04
175	0.19585E 04	0.64108E-01	0.32733E-04
200	0.27611E 04	0.46135E-01	0.16709E-04
225	0.26580E 04	0.48239E-01	0.18149E-04
250	0.38259E 04	0.38499E-01	0.10063E-04
275	0.28721E 04	0.44255E-01	0.15409E-04
300	0.28246E 04	0.47766E-01	0.16911E-04

Korrigierte Tabelle:

Zeit	Dispers.Grad	Oberfläche	Volumen
sec.	cm^{-1}	cm^2	cm^3
25	0.18949E 04	0.21913E 00	0.11564E-03
50	0.20827E 04	0.24085E 00	0.11564E-03
75	0.45103E 04	0.52156E 00	0.11564E-03
100	0.26792E 04	0.30983E 00	0.11564E-03
125	0.98435E 04	0.11383E 01	0.11564E-03
150	0.10987E 05	0.12706E 01	0.11564E-03
175	0.95161E 04	0.11004E 01	0.11564E-03
200	0.11093E 05	0.12828E 01	0.11564E-03
225	0.10955E 05	0.12669E 01	0.11564E-03
250	0.11745E 05	0.13582E 01	0.11564E-03
275	0.11217E 05	0.12971E 01	0.11564E-03
300	0.11085E 05	0.12819E 01	0.11564E-03

Die Dispersitätsgrade einer Olivenölemulsion nach 3-minütiger Beschallung:

Zeit	Dispers.Grad	Oberfläche	Volumen
sec.	cm^{-1}	cm^2	cm^3
25	0.13887E 04	0.33263E 00	0.23953E-03
50	0.13785E 04	0.21177E 00	0.15363E-03
75	0.13474E 04	0.14796E 00	0.10981E-03
100	0.12832E 04	0.12452E 00	0.97036E-04
125	0.13820E 04	0.68817E-01	0.49796E-04
150	0.13722E 04	0.58452E-01	0.42596E-04
175	0.14553E 04	0.33848E-01	0.23258E-04
200	0.14386E 04	0.47801E-01	0.33228E-04
225	0.14557E 04	0.50940E-01	0.34995E-04
250	0.15211E 04	0.51875E-01	0.34102E-04
275	0.14991E 04	0.54810E-01	0.36561E-04
300	0.15016E 04	0.44309E-01	0.29508E-04

Korrigierte Tabelle:

Zeit	Dispers.Grad	Oberfläche	Volumen
sec.	cm^{-1}	cm^2	cm^3
25	0.13887E 04	0.33263E 00	0.23953E-03
50	0.53671E 04	0.12856E 01	0.23952E-03
75	0.73871E 04	0.17694E 01	0.23952E-03
100	0.79560E 04	0.19057E 01	0.23952E-03
125	0.10189E 05	0.24405E 01	0.23952E-03
150	0.10521E 05	0.25201E 01	0.23952E-03
175	0.11428E 05	0.27373E 01	0.23952E-03
200	0.10966E 05	0.26266E 01	0.23952E-03
225	0.10886E 05	0.26076E 01	0.23952E-03
250	0.10937E 05	0.26197E 01	0.23952E-03
275	0.10821E 05	0.25919E 01	0.23952E-03
300	0.11145E 05	0.26696E 01	0.23952E-03

5.4.3.

Die Dispersitätsgrade einer Rizinusölemulsion nach 1-minütiger Beschallung:

Zeit	Dispers.Grad	Oberfläche	Volumen
sec.	cm^{-1}	cm^2	cm^3
25	0.16548E 04	0.41963E 00	0.25358E-03
50	0.22417E 04	0.20978E 00	0.93584E-04
75	0.22187E 04	0.21046E 00	0.94858E-04
100	0.23607E 04	0.22897E 00	0.96991E-04
125	0.23248E 04	0.23226E 00	0.99905E-04
150	0.24240E 04	0.24024E 00	0.99109E-04
175	0.24613E 04	0.24089E 00	0.97870E-04
200	0.24631E 04	0.26295E 00	0.10676E-03
225	0.24300E 04	0.26044E 00	0.10717E-03
250	0.24712E 04	0.27425E 00	0.11098E-03
275	0.24371E 04	0.26364E 00	0.10817E-03
300	0.24820E 04	0.27512E 00	0.11084E-03

Die Dispersitätsgrade einer Rizinusölemulsion nach 2-minütiger Beschallung:

Zeit	Dispers.Grad	Oberfläche	Volumen
sec.	cm^{-1}	cm^2	cm^3
25	0.17615E 04	0.25637E 00	0.14554E-03
50	0.16713E 04	0.27661E 00	0.16551E-03
75	0.18995E 04	0.27338E 00	0.14392E-03
100	0.20286E 04	0.24594E 00	0.12123E-03
125	0.20624E 04	0.22605E 00	0.10961E-03
150	0.22714E 04	0.25995E 00	0.11444E-03
175	0.22750E 04	0.27673E 00	0.12164E-03
200	0.24451E 04	0.33951E 00	0.13886E-03
225	0.23599E 04	0.32647E 00	0.13834E-03
250	0.24458E 04	0.31816E 00	0.13008E-03
275	0.23425E 04	0.27698E 00	0.11824E-03
300	0.24519E 04	0.29956E 00	0.12218E-03

Die Dispersitätsgrade einer Rizinusölemulsion nach 3-minütiger Beschallung:

Zeit	Dispers.Grad	Oberfläche	Volumen
sec.	cm^{-1}	cm^2	cm^3
25	0.14032E 04	0.42864E 00	0.30546E-03
50	0.13846E 04	0.30879E 00	0.22302E-03
75	0.13772E 04	0.16894E 00	0.12267E-03
100	0.17998E 04	0.23209E 00	0.12896E-03
125	0.20051E 04	0.20061E 00	0.10005E-03
150	0.21277E 04	0.19963E 00	0.93824E-04
175	0.25179E 04	0.18273E 00	0.72570E-04
200	0.26715E 04	0.19842E 00	0.74272E-04
225	0.24670E 04	0.20003E 00	0.81083E-04
250	0.22594E 04	0.35459E 00	0.15694E-03
275	0.28512E 04	0.18592E 00	0.65208E-04
300	0.29402E 04	0.19930E 00	0.67784E-04

5.5. Statistische Berechnungen zur eigenen Theorie

Wie schon unter 4.3. aufgeführt, wurden zur Überprüfung der Richtigkeit der gefundenen Formel über die Anzahl der entstehenden Teilchen die gemessenen Werte einer statistischen Analyse unterzogen.

Bei den folgenden Tabellen bedeuten:

SFQ : Die Summe der Fehlerquadrate bei der Berechnung des absoluten Fehlers

NØ : Die Anzahl aller Teilchen zur Zeit t = 0

N-UNENDLICH: Die Anzahl aller Teilchen zur Zeit t = ∞

B : Der Anstieg der Geraden

LN GEM. : Der natürliche Logarithmus des Wertes, der sich durch Einsetzen aller gemessenen Werte ergibt

LN BER. : Der natürliche Logarithmus des Wertes, der sich durch Einsetzen der iterativ bestimmten Werte ergibt

ORD.ABSCHN.: Der Ordinaten - Abschnitt

KORR.KOEFF.: Der Korrelations - Koeffizient

ST.ABW. : Die Standard - Abweichung

REL.ST.AW. : Die relative Standard - Abweichung

Paraffinöl, 1 Minute Beschallung

Absoluter Fehler

	SFQ	NØ	N-UNENDLICH	B
0	0.1032E 11	0.9421E 04	0.7018E 05	0.1623E-01
999	0.6812E 10	0.9578E 04	0.3747E 05	0.1829E-01

BERECHNET	GEMESSEN	DIFFER.	LN GEM.	LN BER.
0.131787E 05	0.149940E 05	-0.181525E 04	-0.152964E 00	-0.457311E 00
0.172934E 05	0.199240E 05	-0.263058E 04	-0.437239E 00	-0.914622E 00
0.215529E 05	0.198970E 05	0.165593E 04	-0.435883E 00	-0.137193E 01
0.255339E 05	0.216860E 05	0.384790E 04	-0.521981E 00	-0.182924E 01
0.289145E 05	0.217210E 05	0.719347E 04	-0.523594E 00	-0.228656E 01
0.315593E 05	0.259010E 05	0.565827E 04	-0.699596E 00	-0.274387E 01
0.334988E 05	0.114880E 05	0.220108E 05	0.113383E 00	-0.320118E 01
0.348547E 05	0.107062E 06	-0.722073E 05	-0.211872E 01	-0.365849E 01
0.357712E 05	0.279790E 05	0.779217E 04	-0.776768E 00	-0.411580E 01
0.363766E 05	0.276300E 05	0.874661E 04	-0.764216E 00	-0.457311E 01
0.367706E 05	0.230550E 05	0.137156E 05	-0.583197E 00	-0.503042E 01
0.370244E 05	0.301670E 04	0.685736E 04	-0.852063E 00	-0.548773E 01

ORD.ABSCHN.	ANSTIEG	KORR.KOEFF.	ST.ABW.	REL.ST.AW.
-0.269971E 00	-0.231446E-02	-0.387578E 00	0.520418E 00	0.759424E 02

Paraffinöl, 2 Minuten Beschallung

Absoluter Fehler

	SFQ	NØ	N-UNENDLICH	B
0	0.8571E 07	0.1059E 05	0.1813E 06	0.5194E-02
100	0.8202E 07	0.1059E 05	0.4945E 06	0.4818E-02
118	0.8202E 07	0.1059E 05	0.4945E 06	0.4818E-02

BERECHNET	GEMESSEN	DIFFER.	LN GEM.	LN BER.
0.133942E 05	0.124800E 05	0.914163E 03	-0.168299E 00	-0.240889E 00
0.150564E 05	0.164050E 05	-0.134861E 04	-0.449934E 00	-0.361334E 00
0.169177E 05	0.170890E 05	-0.171346E 03	-0.492214E 00	-0.481778E 00
0.189999E 05	0.203440E 05	-0.134411E 04	-0.673406E 00	-0.602223E 00
0.213270E 05	0.198680E 05	0.145896E 04	-0.648727E 00	-0.722667E 00
0.268209E 05	0.271510E 05	-0.330064E 03	-0.976494E 00	-0.963557E 00
0.300454E 05	0.301070E 05	-0.616133E 02	-0.108618E 01	-0.108400E 01
0.336296E 05	0.326060E 05	0.102360E 04	-0.117132E 01	-0.120445E 01
0.376068E 05	0.382570E 05	-0.650207E 03	-0.134346E 01	-0.132489E 01

ORD.ABSCHN.	ANSTIEG	KORR.KOEFF.	ST.ABW.	REL.ST.AW.
-0.939828E-02	-0.477617E-02	-0.989413E 00	0.600267E-01	0.170396E 02

AUSREISSER: 1 7 12

Paraffinöl, 3 Minuten Beschallung

Absoluter Fehler

	SFQ	NØ	N-UNENDLICH	B
0	0.8128E 06	0.2661E 04	0.3131E 05	0.1751E-01
73	0.7686E 06	0.2736E 04	0.3156E 05	0.1718E-01

BERECHNET	GEMESSEN	DIFFER.	LN GEM.	LN BER.
0.577715E 04	0.567800E 04	0.991548E 02	-0.837849E 00	-0.859000E 00
0.808247E 04	0.800900E 04	0.737402E 02	-0.127620E 01	-0.128850E 01
0.141501E 05	0.147180E 05	-0.567876E 03	-0.222001E 01	-0.214750E 01
0.175258E 05	0.170630E 05	0.462773E 03	-0.251779E 01	-0.257700E 01
0.207470E 05	0.205350E 05	0.212018E 03	-0.297681E 01	-0.300650E 01
0.235661E 05	0.238790E 05	-0.312918E 03	-0.348913E 01	-0.343600E 01
0.258523E 05	0.258810E 05	-0.286992E 02	-0.387165E 01	-0.286550E 01
0.275946E 05	0.273810E 05	0.213611E 03	-0.423475E 01	-0.429500E 01
0.288605E 05	0.290210E 05	-0.160482E 03	-0.479135E 01	-0.472450E 01
0.297487E 05	0.297080E 05	0.407285E 02	-0.513038E 01	-0.515400E 01

ORD.ABSCHN.	ANSTIEG	KORR.KOEFF.	ST.ABW.	REL.ST.AW.
0.844479E-02	-0.172221E-01	-0.999417E 00	0.520150E-01	0.199546E 01

AUSREISSER: 1 4

Olivenöl, 1 Minute Beschallung

Absoluter Fehler

	SFQ	NØ	N-UNENDLICH	B
0	0.2858E 08	0.6526E 04	0.4889E 05	0.1121E-01
80	0.2807E 08	0.6156E 04	0.4678E 05	0.1190E-01

BERECHNET	GEMESSEN	DIFFER.	LN GEM.	LN BER.
0.100840E 05	0.103060E 05	-0.221979E 03	-0.622983E 00	-0.595142E 00
0.126351E 05	0.130210E 05	-0.385899E 03	-0.934162E 00	-0.892713E 00
0.187851E 05	0.193350E 05	-0.549941E 03	-0.153655E 00	-0.148786E 01
0.256776E 05	0.234380E 05	0.223963E 04	-0.189089E 01	-0.208300E 01
0.290510E 05	0.275490E 05	0.150197E 04	-0.224618E 01	-0.238057E 01
0.321916E 05	0.352260E 05	-0.303442E 04	-0.300133E 01	-0.267814E 01
0.350016E 05	0.346560E 05	0.345586E 03	-0.293688E 01	-0.297571E 01
0.374278E 05	0.398100E 05	-0.238221E 04	-0.362881E 01	-0.327328E 01
0.394590E 05	0.371570E 05	0.230196E 04	-0.323749E 01	-0.357085E 01

ORD.ABSCHN.	ANSTIEG	KORR.KOEFF.	ST.ABW.	REL.ST.AW.
-0.332577E-01	-0.117827E-01	-0.977253E 00	0.239454E 00	0.885210E 01

AUSREISSER: 1 4 6

Olivenöl, 3 Minuten Beschallung

Absoluter Fehler

	SFQ	NØ	N-UNENDLICH	B
0	0.3546E 07	0.2785E 04	0.2620E 05	0.1879E-01
68	0.3490E 07	0.2832E 04	0.2641E 05	0.1943E-01

BERECHNET	GEMESSEN	DIFFER.	LN GEM.	LN BER.
0.612393E 04	0.585300E 04	0.270929E 03	-0.863020E 00	-0.921534E 00
0.854821E 04	0.918100E 04	-0.632786E 03	-0.148978E 01	-0.138230E 01
0.144209E 05	0.137190E 05	0.701920E 03	-0.219706E 01	-0.230384E 01
0.173251E 05	0.179590E 05	-0.633920E 03	-0.287284E 01	-0.276460E 01
0.198462E 05	0.188600E 05	0.986215E 03	-0.303449E 01	-0.322537E 01
0.218521E 05	0.225100E 05	-0.657898E 03	-0.387156E 01	-0.3686 4E 01
0.233402E 05	0.240380E 05	-0.697830E 03	-0.443394E 01	-0.414690E 01
0.243878E 05	0.239530E 05	0.434766E 03	-0.439523E 01	-0.460767E 01
0.250984E 05	0.248970E 05	0.201367E 03	-0.491790E 01	-0.506844E 01

ORD.ABSCHN.	ANSTIEG	KORR.KOEFF.	ST.ABW.	REL.ST.AW.
-0.431046E-01	-0.181560E-01	-0.991895E 00	0.191021E 00	0.696825E 01

AUSREISSER: 1 4 12

Rizinusöl, 1 Minute Beschallung

Absoluter Fehler

	SFQ	NØ	N-UNENDLICH	B
0	0.1088E 08	0.1403E 05	0.4473E 05	0.9894E-02
88	0.1075E 08	0.1267E 05	0.4389E 05	0.1040E-01

BERECHNET	GEMESSEN	DIFFER.	LN GEM.	LN BER.
0.189652E 05	0.194310E 05	-0.465791E 03	-0.563054E 00	-0.519922E 00
0.217988E 05	0.211060E 05	0.692848E 03	-0.716695E 00	-0.779883E 00
0.246373E 05	0.260480E 05	-0.141071E 04	-0.117164E 01	-0.103984E 01
0.273870E 05	0.261010E 05	0.128604E 04	-0.117665E 01	-0.129980E 01
0.299659E 05	0.296220E 05	0.343895E 03	-0.152382E 01	-0.155977E 01
0.323120E 05	0.310290E 05	0.128299E 04	-0.167408E 01	-0.181973E 01
0.343880E 05	0.362720E 05	-0.188402E 04	-0.235414E 01	-0.207969E 01
0.376954E 05	0.383740E 05	-0.678594E 03	-0.273357E 01	-0.259961E 01
0.399818E 05	0.391870E 05	0.794770E 03	-0.291413E 01	-0.311953E 01

ORD.ABSCHN.	ANSTIEG	KORR.KOEFF.	ST.ABW.	REL.ST.AW.
-0.320431E-01	-0.102031E-01	-0.983078E 00	0.166601E 00	0.104462E 02

AUSREISSER: 1 9 11

Rizinusöl, 3 Minuten Beschallung

Absoluter Fehler

	SFQ	NØ	N-UNENDLICH	B
0	0.4381E 08	0.1173E 05	0.1047E 06	0.4471E-02
100	0.4323E 08	0.1126E 05	0.7618E 05	0.5061E-02
122	0.4323E 08	0.1126E 05	0.7618E 05	0.5061E-02

BERECHNET	GEMESSEN	DIFFER.	LN GEM.	LN BER.
0.125279E 05	0.133290E 05	-0.801079E 03	-0.201169E 00	-0.126522E 00
0.170193E 05	0.177250E 05	-0.705660E 03	-0.558711E 00	-0.506086E 00
0.187498E 05	0.157050E 05	0.304483E 04	-0.403742E 00	-0.632608E 00
0.205950E 05	0.201110E 05	0.484035E 03	-0.726676E 00	-0.759129E 00
0.225505E 05	0.220550E 05	0.495523E 03	-0.854235E 00	-0.885651E 00
0.246095E 05	0.297890E 05	-0.517952E 04	-0.130902E 01	-0.101217E 01
0.267626E 05	0.246330E 05	0.212961E 04	-0.101358E 01	-0.113869E 01
0.313023E 05	0.304010E 05	0.901258E 03	-0.134264E 01	-0.139174E 01
0.336588E 05	0.340680E 05	-0.409215E 03	-0.154001E 01	-0.151826E 01

ORD.ABSCHN.	ANSTIEG	KORR.KOEFF.	ST.ABW.	REL.ST.AW.
-0.907606E-02	-0.499563E-02	-0.947904E 00	0.155432E 00	0.285995E 02

AUSREISSER: 2 3 10

6. Folgeversuche für die pharmazeutische Praxis

Als Folgeversuche zu der vorgenannten Theorie wurden mehrere Versuchsanordnungen gewählt, bei denen nicht mehr der zeitliche Verlauf der Emulsionsbildung gemessen wurde, sondern der Qualitätsunterschied der nach verschiedenen Bedingungen hergestellten Emulsionen angegeben wird.

Mit diesen Versuchen sollte bewiesen werden, daß nicht der Ultraschall als solcher, sondern ein hohes Energieniveau der inneren Phase im Gegensatz zur äußeren Phase eine Qualitätsverbesserung erbringt.

Die Emulsionen wurden mit dem Ultraturrax hergestellt und das Paraffinöl in die Emulgatorlösung von 20°C eingearbeitet. Nach der Herstellung wurden die Emulsionen eine Stunde lang stehengelassen und anschließend der Dispersitätsgrad ermittelt.

Temperatur des Öls °C	Dispersitätsgrad cm^{-1}
20	9500
60	11800
100	11600
140	15900

Diese Werte, die durch Photographien der Emulsionen mit einer Polaroidkamera bestimmt wurden, zeigen deutlich, daß ein höheres Energieniveau der inneren Phase qualitativ bessere Emulsionen entstehen läßt.

Die Versuchsreihe wurde unter gleichen Bedingungen wiederholt. Zur Herstellung wurde nun ein Düsenhomogenisator eingesetzt.

Temperatur des Öls °C	Dispersitätsgrad cm^{-1}
20	10490
60	17730
100	19824
140	15700

Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, daß die erhöhte Temperatur der inneren Phase wiederum eine Qualitätsverbesserung erbringt. Die Ergebnisse sind allerdings wohl deshalb nicht so signifikant, weil beim Einrühren des Öls in die Emulgatorlösung und bis zur Einbringung in den Düsenhomogenisator im Verhältnis zur Herstellung mit dem Ultraturrax eine zu lange Zeit verstreicht, und die anfangs vorhandene Energie in dieser Zeitspanne schon zum großen Teil an die äußere Phase abgegeben wird.

In der nächsten Versuchsanordnung wurde die äußere Phase des Öls auf erhöhte Temperatur gebracht und das Öl in der gleichbleibenden Temperatur von 20°C eingearbeitet. Da bei dieser Versuchsanordnung die Energie der äußeren Phase größer als die der inneren Phase ist, waren hier keine Effekte der Spontanemulgierung zu erwarten. In diesem Falle mußte durch Überwiegen der Koaleszenz mit steigender Temperatur der äußeren Phase eine Qualitätsverschlechterung eintreten.

Temperatur der äußeren Phase	Dispersitätsgrad
°C	cm^{-1}
20	13100
42	14800
56	12200
80	8500
99	8400

Die Ergebnisse zeigen, daß tatsächlich durch steigende Energie der äußeren Phase der Dispersitätsgrad abnimmt.

Emulsionen, bei denen beide Phasen auf gleiche erhöhte Temperaturen gebracht wurden, zeigten keine wesentlichen Qualitätsunterschiede. Der Dispersitätsgrad nahm mit steigender Temperatur aufgrund erniedrigter Grenzflächen-Spannung noch zu, war dann in hohen Temperaturbereichen jedoch gleichbleibend.

Temperatur der inneren und der äußeren Phase	Dispersitätsgrad
°C	cm^{-1}
33	11400
65	25600
80	25700
94	25100

7. Zusammenfassung

Vorgänge bei der Emulsionsbildung waren bisher kaum Gegenstand experimenteller Untersuchungen. Da jedoch gerade bei der Herstellung von Emulsionen Aussagen über den Typ und die Stabilität einer Emulsion zu erwarten waren, wurden die Veränderungen, die unmittelbar nach der Dispergierung eintreten, einer genauen Analyse unterzogen.

Dazu wurde eine Meßapparatur entwickelt, die durch die automatische Steuerung eines Coulter Counters^{R} und eines Impulshöhenanalysators alle 25 Sekunden die Messung des Dispersitätsgrades unter Zählung und Größenbestimmung von ca. 150000 Kügelchen ermöglichte.

Es wurde festgestellt, daß sich der Dispersitätsgrad einer Emulsion noch Sekunden nach der Herstellung um ein Vielfaches verbessern kann. Diese Verbesserung könnte nach theoretischen Überlegungen auf die Filmbildungsgeschwindigkeit des Tensids an der Grenzfläche oder einen Energie-Überschuß der inneren Phase zurückzuführen sein.

Es wurde über schnelle konduktometrische und photometrische Konzentrationsmessungen von Tensiden nachgewiesen, daß die Filmbildungsgeschwindigkeit keinen direkten Einfluß auf die beschriebenen Vorgänge hat. Dagegen ist der Energie-Überschuß der inneren Phase, je nach Art der Herstellung, nachweislich für die Dispersitätsgrad-Verbesserung verantwortlich.

Der Energie-Inhalt der inneren Phase wurde durch verschieden lange Beschallungszeiten variiert. Außerdem wurden durch den Einsatz verschiedener Öle mit unterschiedlichen Schallabsorptions-Koeffizienten weitere Energie-Inhalte eingestellt. So konnte eindeutig ein Zusammenhang zwischen der Energiestufe der inneren Phase und der Änderung des Dispersitätsgrades nachgewiesen werden.

Diese Aussage wurde durch Versuche gestützt, in denen der inneren Phase vor der Einarbeitung durch Temperatur-Erhöhung Energie zugeführt wurde. Es wurde nachgewiesen, daß eine hohe Temperatur der inneren Phase qualitätsmäßig bessere Emulsionen entstehen läßt. Außerdem wurde festgestellt, daß vor allem die Energie-Differenz zwischen der inneren und der äußeren Phase für die selbsttätige Weiteremulgierung verantwortlich ist.

Die beschriebenen Vorgänge wurden theoretisch durch eine Gleichung für die Koaleszenz und die Dispergierung erfaßt. Es wurde eine Formel vorgeschlagen, mit der es möglich ist, bei bekannter Energie-Zufuhr zu den Phasen die Anzahl der entstehenden Emulsions-Kügelchen in einem gegebenen System zu berechnen.

$$\frac{dn}{dt} = b\, n\, e^{-\frac{q_2}{K\,T}} - a\, n^2\, e^{-\frac{q_1}{K\,T}}$$

Die Parameter a, b, q_1 und q_2 werden experimentell über die Umformung in die Lösung:

$$\frac{1 - \frac{n\infty}{n}}{1 - \frac{n\infty}{n_o}} = e^{-B\,t}$$

zugänglich,

in der eine lineare Beziehung zwischen den Meßgrößen hergestellt wurde.

Diese Gleichung eignet sich zur Berechnung der Anzahl der Emulsionskügelchen im Endzustand: $n\infty = \frac{B}{A}$

Hier sind A und B durch die Aktivierungsenergien und durch Proportionalitätsfaktoren gekennzeichnet.

Es muß das Ziel weiterer Arbeiten sein, genaue Angaben über die quantitativen Energiezustände in den Phasen machen zu können. In diesen Untersuchungen müssen Faktoren wie die Grenzflächenspannung und der erforderliche H L B - Wert Berücksichtigung finden. Zu diesen Versuchen ist es unerläßlich, eine genauere Meßmethodik zur Bestimmung des Teilchendurchmessers vor allem im Bereich zwischen O,1 und 2 µ zu entwickeln.

8. Symbole und Dimensionen

Symbol	Einheit	Bezeichnung
c	$g \cdot l^{-1}$	Konzentration des Tensids
D_1	$cm^2 \cdot sec^{-1}$	Diffusionskoeffizient
D	cm^{-1}	Dispersitätsgrad
E	cal / mol	Energiebarriere
e	Zahl	Basis der natürlichen Logarithmen
G	$^{-1}$	Leitfähigkeit
m	Zahl	Anzahl der Emulgator - Moleküle
N	$6 \cdot 10^{23} \cdot mol^{-1}$	Avogadro'sche Zahl
n	Zahl	Anzahl der Emulsionskügelchen
n_o	Zahl	Anzahl der Emulsionskügelchen zur Zeit t = O
$n \infty$	Zahl	Anzahl der Emulsionskügelchen zur Zeit t = ∞
O	cm^2	Oberfläche
p	$sec^{-1}(mol/l)^{-1}$	Koaleszenzenergie
q	cal / mol	Aktivierungsenergie

Symbol	Einheit	Bezeichnung
R	$cal \cdot grd^{-1} \cdot mol^{-1}$	allgemeine Gaskonstante
σ	$g \cdot cm^{-3}$	Dichte
t	sec	Zeit
T	^{o}Kelvin	Temperatur
V	cm^3	Volumen
x	Zahl	Anzahl der Kollisionen von Emulsionskügelchen

Hier nicht aufgeführte Symbole erscheinen im Text nur an besonderen Stellen und sind dort erklärt.

9. Literaturverzeichnis

1.	Martin, Swarbrick, Cammerata	Physikalische Pharmazie Stuttgart (1975)
2.	Bancroft, W.D. und Tucker, C.W.	J. Phys. Chem. 31, 1680 (1927)
3.	Griffin, W.C.	J. Soc. Cosmetic Chemists 1, 311 (1949)
4.	Becher, P.	Emulsions: Theory and Practice, 2nd Edition, New York (1965)
5.	Quinke, J.	Wiedemanns Ann. 35, 593 (1888)
6.	Mc.Bain and Woo	Proc. Roy. Soc. A 163, 182 (1937)
7.	Davies, J.T., Rideal, E.K.	Interfacial Phenomena, New York (1961)
8.	Davies, Rideal	ibid.
9.	Sherman, P.	Emulsions Science London, New York (1968)
10.	Ward and Tordai	J. Chem. Phys. 14, 453 (1946)
11.	Netzel, J. und Sonntag, H.	Abh. dtsch. Akad. Wiss., Kl. Chem., Geol., Bio. 6a, 589 (1966)
12.	Sonntag, H. und Klare jr., H.	Tenside 4, 104 (1967)
13.	Sonntag, H. und Strenge, K.	Koagulation und Stabilität disperser Systeme, Berlin (Ost) (1970)
14.	King, A. und Mukherjee	J. Soc. Chem. Ind. 58, 243 (1939)
15.	Lawrence, A.S.C. and Mills, O.S.	Disc. Faraday Soc. 18 98 (1954)
16.	Smoluchowski, M.V.	Physik. Z. 17 557 - 583 (1916)

17. Kharin, S.E. zit. nach Becher, P.	Emulsions: Theory and Practice, 2nd Edition, New York, (1965) und: Florence, A.T. and Rogers, J.A. J. Pharm. Pharmac. 23, 233 - 251 (1971)
18. Lawrence and Mills	Disc. Faraday Soc. 18, 98 (1954)
19. Bergmann, L.	Der Ultraschall, 6. Auflage Stuttgart (1954)
20. Parthasarathy S.	zit. nach Bergmann, ibid.
21. Euken, R.	Zeitung für Elektrochemie 53, 102 - 108 (1949)
22. Bergmann, L.	Der Ultraschall, 6. Auflage
23. Lin, T.J. et al.	VII. Congress IFSCC, Hamburg 1972
24. Sherman, P.	Emulsions Science, London, New York (1968)
25. Kamke, E.	Differentialgleichungen, Band 1, Leipzig (1961)
26. Hardy, W.B.	Colloid Symposium Monograph, 16, 8 (1928)
27. Wiley, R.M.	J. Colloid Sci., 9 , 427 (1954)

10. Anhang

10.1. Rechenprogramme

Iterationsprogramm zur Bestimmung von n_o und n_∞

```
C       PROGRAMM ZUM FITTEN VON SCHR70
        INTEGER*2 X(12)
        INTEGER VNR
        REAL*4 MAX, MIN, SX(12)
        REAL*4 T(20), M(20), P(4,4), STEP(3)
        COMMON M, T, N
        EXTERNAL SFQ
        DATA MAX/0./, MIN/100000./
        DO 10 I=1,12
        SX(I)=0
10      CONTINUE
15      WRITE(7,20)
20      FORMAT(' WELCHE DATEI ?'/)
        CALL ASSIGN(2, ,-8,'RDO')
        DO 40 I=1,400
        READ(2,30,END=500) VNR,X
30      FORMAT(A2,5X,12I5)
        DO 40 J=1,12
        SX(J)=SX(J)+X(J)
40      CONTINUE
        WRITE(7,50) SX
50      FORMAT (' ',12F6.0)
        DO 70 J=1,12
        MAX=AMAX1(MAX,SX(J))
        MIN=AMIN1(MIN,SX(J))
70      CONTINUE
        MAX=MAX+100
51      FORMAT (' ',12F6.3)
        DO 53 I=1,12
        M(I)=SX(I)
        T(I)=I*25
53      CONTINUE
        N=12
C       HAUPTPROGRAMM - ANFANGSWERTE FUER SFQ-PARAMETER
        WRITE(7,55)
55      FORMAT(' ANFANGSWERTE IM F12.8-FORMAT:',/,' N0:')
        P(1,1)=MIN
        WRITE (7,54) MIN
54      FORMAT (' ',F10.3)
8       FORMAT(' STEP IM F-FORMAT:')
        WRITE(7,8)
        READ(7,56)STEP(1)
        WRITE(7,57)
```

```
57      FORMAT(' NUN:')
        P(2,1)=MAX
        WRITE (7,54) MAX
        WRITE(7,8)
        READ(7,56)STEP(2)
        WRITE(7,58)
58      FORMAT(' B:')
        READ(7,56) P(3,1)
56      FORMAT(F12.8)
        WRITE(7,8)
        READ(7,56)STEP(3)
        WRITE(7,6)
6       FORMAT(' COPY 0/1')
        READ(7,4) ICOPY
        IF(ICOPY.NE.0) CALL ASSIGN (1,'SIMPLX.DAT',10,'NEW')
        WRITE(7,59)
59      FORMAT(' EINGABE DER SCHREIBDICHTE')
        READ(7,4)IITER
C       AUFRUF VON SIMPLEX
        CALL SIMPLX(F,P,4,4,STEP,2,2000,IITER,1.E-6,SFQ,IER,ICOPY)
4       FORMAT(I5)
        DO 300 IA=1,N
        CALL SCHR70(T(IA),P(1,1),P(2,1),P(3,1),SCH)
        DIFF=(SCH-M(IA))/SCH
        DIFF2=DIFF**2
        SCHLK=ALOG((1-P(2,1)/M(IA))/(1-P(2,1)/P(1,1)))
        SCHLN=ALOG((1-P(2,1)/SCH)/(1-P(2,1)/P(1,1)))
        WRITE(7,61) SCH,M(IA),DIFF,SCHLK,SCHLN
        IF(ICOPY.NE.0)WRITE(1,61)SCH,M(IA),DIFF,SCHLK,SCHLN
300     CONTINUE
61      FORMAT(' ',5E14.6)
        IF(IER.NE.0)GOTO1
500     CONTINUE
        WRITE(7,63)
63      FORMAT(' ','STARTEN SIE MIT R SCHR70')
        STOP
1       WRITE(7,2)
2       FORMAT(' FEHLER IM PROGRAMM')
        STOP
        END
C       BERECHNUNG VON SFQ
        FUNCTION SFQ(P,MAX,I)
        REAL*4 T(20),P(MAX,MAX),SCH,M(20)
        COMMON M,T,N
        SFQ=0
        DO 100 IA=1,N
        CALL SCHR70(T(IA),P(1,I),P(2,I),P(3,I),SCH)
100     SFQ=SFQ+((SCH-M(IA))/SCH)**2
        RETURN
        END
        SUBROUTINE SCHR70(T,N0,NUN,B,SCH)
        REAL T,N0,NUN,B,SCH
        IF (ABS(B*T).GT.35.) B=35./T
        SCH=NUN/(1-(1-NUN/N0)*EXP(-B*T))
        RETURN
        END
```

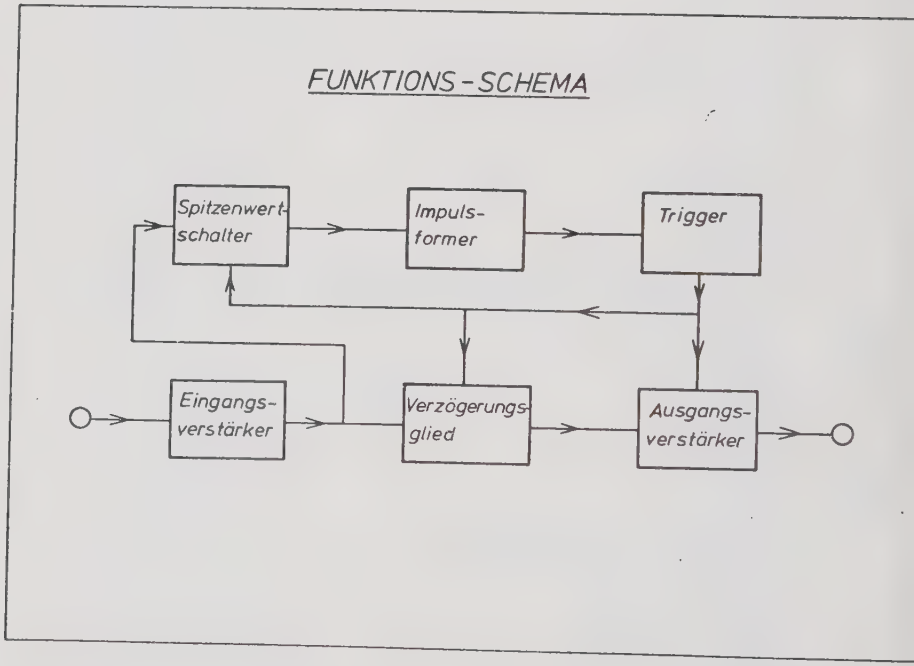
Simplexprogramm

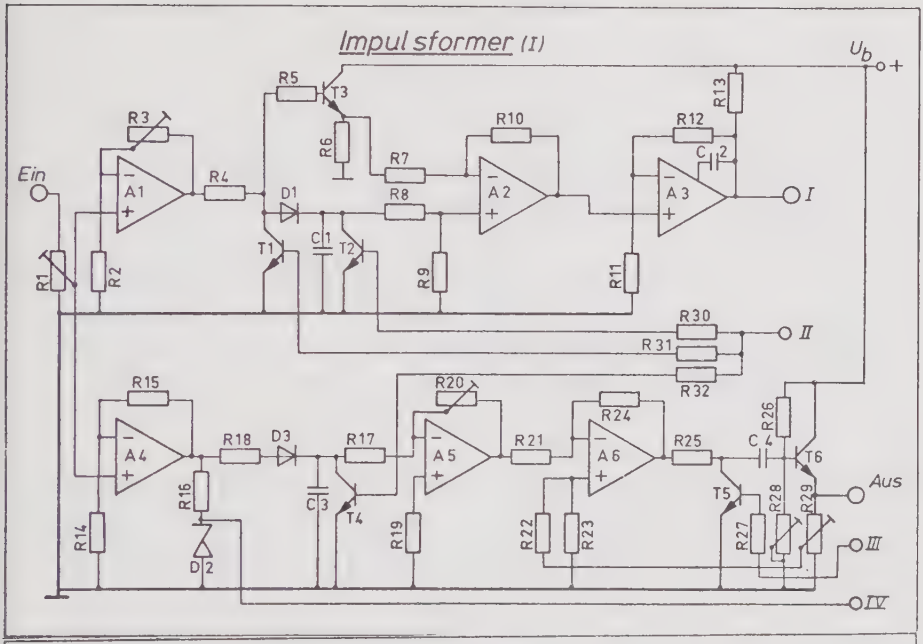
```
-
      SUBROUTINE SIMPLX(F,P,MAX,NP1,STEP,NS,ITER,IITER,EPS,AUX,III,
     1  ICOPY)
C SIMPLEX METHOD FOR NON-LINEAR UNCONSTRAINED FUNCTION MINIMIZATION.
C FOR DETAILS SEE THE INFORMAL DOCUMENT "SIMPLX"
C
C  THE UNIVERSITY OF BONN, INSTITUT FUER PHARMAZEUTISCHE TECHNOLOGIE
C
      INTEGER H
      DIMENSION P(MAX,MAX),C(5),CE(5,1),PSTAR(5),PSTARE(5,1),
     C P2STAR(5),P2STRE(5,1),Y(6),STEP(MAX),OLDC(5)
      EQUIVALENCE (C(1),CE(1,1)),(PSTAR(1),PSTARE(1,1)),
     C (P2STAR(1),P2STRE(1,1))
      KCONV=2
      IBUG=0
        III=0
      ISTOP=1
      RNP1=NP1
      N=NP1-1
      RN=N
      INTER=0
      STOP=AUX(P,MAX,1)
      DO 6 I=1,N
6     OLDC(I)=1.E35
      IF(IITER .LE.  0)GOTO 7
      WRITE(7,2003)IBUG,STOP,(P(I,1),I=1,N)
        IF (ICOPY.NE.0) WRITE (1,2003)IBUG,STOP,  (P(I,1),I=1,N)
7     IF(NS.NE.1)GOTO 3
      DO 2 I=1,N
2     STEP(I)=1.
3     DO 5 I=2,NP1
      DO 4 J=1,N
4     P(J,I)=P(J,1)
      P(I-1,I)=P(I-1,I)+STEP(I-1)
5     CONTINUE
      Y(1)=STOP
      DO 10 I=2,NP1
10    Y(I)=AUX(P,MAX,I)
1     L=1
      H=1
      YSTAR=Y(1)
      Y2STAR=Y(1)
      DO 11 I=2,NP1
      IF(Y(I).GT.Y2STAR)GO TO 18
      IF(Y(I).GE.YSTAR)GOTO 11
      L=I
      YSTAR=Y(I)
      GO TO 11
18    H=I
      Y2STAR=Y(I)
11    CONTINUE
```

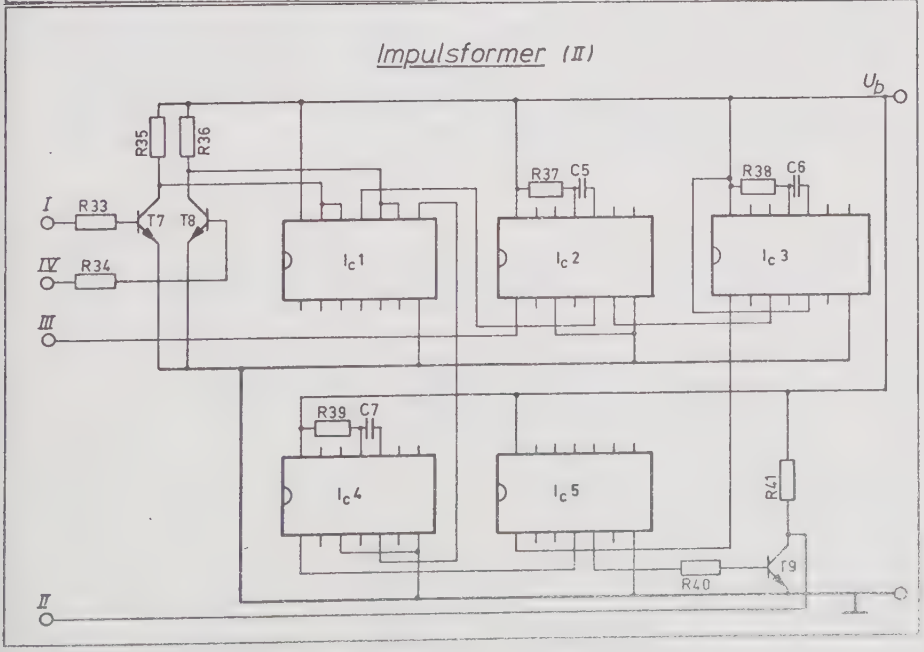
```
      DO 20 I=1,N
20    C(I)=0.0
      DO 30 I=1,NP1
      IF(I.EQ.H)GO TO 30
      DO 25 J=1,N
25    C(J)=C(J)+P(J,I)
30    CONTINUE
      DO 40 I=1,N
      C(I)=C(I)/RN
40    PSTAR(I)=C(I)+C(I)-P(I,H)
      YSTAR=AUX(PSTARE,1,1)
      IF(YSTAR.GE.Y(L))GO TO 100
      DO 60 I=1,N
60    P2STAR(I)=PSTAR(I)+PSTAR(I)-C(I)
      Y2STAR=AUX(P2STRE,1,1)
      IF(Y2STAR.GE.Y(L))GO TO 200
      DO 70 I=1,N
70    P(I,H)=P2STAR(I)
      Y(H)=Y2STAR
      GO TO 210
100   DO 110 I=1,NP1
      IF(I.EQ.H)GOTO 110
      IF(YSTAR.LE.Y(I))GO TO 200
110   CONTINUE
      IF(YSTAR.GT.Y(H))GOTO 125
      DO 120 I=1,N
120    P(I,H)=PSTAR(I)
      Y(H)=YSTAR
125   DO 130 I=1,N
130   P2STAR(I)=0.5*(P(I,H)+C(I))
      Y2STAR=AUX(P2STRE,1,1)
      IF(Y2STAR.GT.Y(H))GO TO 150
      DO 140 I=1,N
140   P(I,H)=P2STAR(I)
      Y(H)=Y2STAR
      GO TO 210
150   DO 135 I=1,NP1
      IF(I.EQ.L)GO TO 135
      DO 133 J=1,N
133   P(J,I)=(P(J,I)+P(J,L))*0.5
      Y(I)=AUX(P,MAX,I)
135    CONTINUE
      GO TO 210
200   DO 205 I=1,N
205   P(I,H)=PSTAR(I)
      Y(H)=YSTAR
210   DO 233 J=1,N
      C(J)=P(J,1)
      DO 230 I=2,NP1
230   C(J)=C(J)+P(J,I)
233   C(J)=C(J)/RNP1
      IF(EPS .GT. 0.0) GOTO 235
```

```
      DO 234 I=1,N
      IF(ABS(C(I)-OLDC(I)) .GE. -EPS) GOTO 895
234   CONTINUE
      GOTO 236
235   F=AUX(CE,1,1)
      IF(ABS(F-STOP) .GE. EPS)GOTO 900
236   ISTOP=ISTOP+1
      IF(ISTOP.NE.5)GO TO 1000
      IBUG=IBUG+1
      KCONV=1
      GOTO 290
289   KCONV=0
290   YSTAR=Y(1)
      L=1
      DO 295 I=2,NP1
      IF(Y(I).GE.YSTAR)GOTO 295
      YSTAR=Y(I)
      L=I
295   CONTINUE
      IF(KCONV .EQ. 2)GOTO 1501
      DO 300 I=1,N
300   P(I,1)=P(I,L)
      F=YSTAR
      IF(IITER .LE. 0)GOTO 301
      WRITE(7,2003)IBUG,F,(P(I,1),I=1,N)
        IF (ICOPY.NE.0) WRITE (1,2003)IBUG,F, (P(I,1),I=1,N)
301   IF(KCONV .EQ. 0) III=1
2000    CONTINUE
      RETURN
895   DO 896 I=1,N
896   OLDC(I)=C(I)
      GOTO 901
900   STOP=F
901   ISTOP=1
1000  IBUG=IBUG+1
      IF(IBUG.EQ.ITER)GO TO 289
      IF(IITER .LE. 0) GOTO 1
      J=MOD(IBUG,IITER)
      IF(J.NE.0)GOTO 1
      IF(INTER.EQ.1)GOTO 1500
      INTER=1
1500  GOTO 290
 1501 CONTINUE
      WRITE(7,2003)IBUG,YSTAR,(P(I,L),I=1,N)
        IF (ICOPY.NE.0) WRITE (1,2003)IBUG,YSTAR, (P(I,L),I=1,N)
        CALL SWR(NN)
        IF(NN.EQ.0) GOTO 2000
      GO TO 1
2003    FORMAT (' ',I4,12(E12.4))
      END
```

10.2. Schaltbilder zur Meßapparatur




Impulsformer (I)
Ub
+
Ein
A1
A2
A3
A4
A5
A6
R1
R2
R3
R4
R5
R6
R7
R8
R9
R10
R11
R12
R13
R14
R15
R16
R17
R18
R19
R20
R21
R22
R23
R24
R25
R26
R27
R28
R29
R30
R31
R32
C1
C2
C3
C4
D1
D2
D3
T1
T2
T3
T4
T5
T6
I
II
III
IV
Aus


Impulsformer (II)
Ub
I
II
III
IV
R33
R34
R35
R36
R37
R38
R39
R40
R41
C5
C6
C7
T7
T8
T9
Ic1
Ic2
Ic3
Ic4
Ic5

Die vorliegende Arbeit wurde im Oktober 1972 am Institut für Pharmazeutische Technologie der Universität Bonn begonnen und im September 1975 beendet.

Die Arbeit entstand auf Anregung und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fritz Müller, dem ich für die stets gewährte Hilfe bei der Durchführung sowie der dauernden Bereitschaft zur Diskussion herzlich danke.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft spreche ich meinen Dank aus für die Bereitstellung des COULTER COUNTERS^{R} und ebenfalls Herrn Prof. Dr. E. Röder für die Überlassung des Impulshöhenanalysators.

Herrn Hans Cremer, Mitarbeiter am Institut für Pharmazeutische Technologie der Universität Bonn, danke ich für die Entwicklung der elektronischen Schaltungen, die die Arbeit an den Versuchsapparaturen ermöglichten.

Lebenslauf

Name	: Schröder
Vornamen	: Helmut, Herbert, Hans
Geburtsdatum	: 14. Februar 1945
Geburtsort	: Schwerin (Meckl)
Eltern:	
Vater	: Joachim Schröder
Beruf	: Stud. Direktor a.D.
Mutter	: Barbara Schröder, geb. Ribbeck

Ausbildungsgang

Abitur	: 19. 2. 1965
Praktikantenzeit	: 1.4.1965 bis 31.3.1967 Anker - Apotheke, Uetersen (Holstein)
Vorexamen	: März 1967
Pharmaziestudium	: 1968 bis 1972, Kiel
Staatsexamen	: 26. Januar 1972
Kandidatenzeit	: Alte Rats - Apotheke, Kiel
Promotion	: Beginn Oktober 1972 in Bonn

Meine Akademischen Lehrer waren die Herren Professoren:

in Kiel: Blaschke, Frohne, Halbsguth, Lochte-Holtgreven, Lüllmann, Matin, Mondon, Moritz, Müller, Schnekenburger, Schultz

in Bonn: Domenjoz, Roth